

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja tehnoloogiateaduskond

Keemia instituut

Kolloid- ja keskkonnakeemia õppetool

MERILIN VIKKISK

**HAPNIKU ELEKTROKATALÜÜTILINE REDUTSEERUMINE N-DOPEERITUD
GRAFEENIL JA N-DOPEERITUD SÜSINIKNANOTORUDEL LEELISELISES
KESKKONNAS**

Magistritöö

Juhendajad: Ivar Kruusenberg, PhD

dots Kaido Tammeveski

Tartu 2015

SISUKORD

LÜHENDID JA SÜMBOLID	3
SISSEJUHATUS.....	5
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	6
1.1 Süsinikmaterjalidel põhinevate katalüsaatorite uurimise eesmärgid	6
1.2 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine.....	7
1.3 Lämmastikuga dopeeritud grafeeni omadused.....	8
1.4 Lämmastikuga dopeeritud süsiniknanotorude omadused.....	10
2. EKSPERIMENTAALNE OSA.....	12
2.1 Hapniku elektrokeemilise redutseerumise läbiviimine	12
2.2 Lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalide valmistamine	13
2.2.1 Lämmastikuga dopeeritud süsiniknanotorude valmistamine	13
2.2.2 Grafeenoksiidi (GO) valmistamine	13
2.2.3 Lämmastikuga dopeeritud grafeenoksiidi (NG) valmistamine	13
2.3 Elektroodi pinna modifitseerimine süsinikmaterjalidega.....	14
2.4 Katalüsaatormaterjalide pinna morfoloogia ja koostise uuringud.....	14
3. TULEMUSED JA ARUTELU.....	16
3.1 Hapniku redutseerumine lämmastikuga dopeeritud grafeenil.....	16
3.1.1 Lämmastikuga dopeeritud grafeeni pinna morfoloogia ja koostis	16
3.1.2 Hapniku redutseerumine lämmastikuga dopeeritud grafeenil leeliselises keskkonnas	18
3.2 Hapniku redutseerumine lämmastikuga dopeeritud süsiniknanotorudel	23
3.2.1 Lämmastikuga dopeeritud süsiniknanotorude pinna morfoloogia ja koostis.....	23
3.2.2 Lämmastikuga dopeeritud süsiniknanotorude Ramani spektroskoopia mõõtmised	25
3.2.3 Hapniku redutseerumine lämmastikuga dopeeritud süsiniknanotorudel leeliselises keskkonnas	26
KOKKUVÕTE.....	31
SUMMARY	32
KASUTATUD KIRJANDUS	33
LISAD	40

LÜHENDID JA SÜMBOLID

1-NG	lämmastikuga dopeeritud grafeen, mis valmistati grafeenoksiidi ja melamiini pürolüüsil
2-NG	lämmastikuga dopeeritud grafeen, mis valmistati grafeenoksiidi ja uurea pürolüüsil
3-NG	lämmastikuga dopeeritud grafeen, mis valmistati grafeenoksiidi ja ditsüaandiamiidi pürolüüsil
1-NG/GC	grafeenoksiidi ja melamiini pürolüüsil valmistatud katalüsaatoriga modifitseeritud klaassüsinikelektrood
2-NG/GC	grafeenoksiidi ja uurea pürolüüsil valmistatud katalüsaatoriga modifitseeritud klaassüsinikelektrood
3-NG/GC	grafeenoksiidi ja ditsüaandiamiidi pürolüüsil valmistatud katalüsaatoriga modifitseeritud klaassüsinikelektrood
CM	tsüaanamiid (<i>cyanamide</i>)
CNT	süsiniknanotoru (<i>carbon nanotube</i>)
DCDA	ditsüaandiamiid (<i>dicyandiamide</i>)
GC	klaassüsinik (<i>glassy carbon</i>)
GO	grafeenoksiid (<i>graphene oxide</i>)
GO/GC	grafeenoksiidiga modifitseeritud klaassüsinikelektrood
K-L	Koutecky-Levich
LSV	lineaarlaotusega voltamperomeetria (<i>linear sweep voltammetry</i>)
MWCNT	mitmeseinaline süsiniknanotoru (<i>multi-walled carbon nanotube</i>)
NCNT	lämmastikuga dopeeritud süsiniknanotorud (<i>nitrogen-doped carbon nanotubes</i>)
NCNT-CM	lämmastikuga dopeeritud süsiniknanotorud, mis valmistati mitmeseinaliste süsiniknanotorude ja tsüaanamiidi pürolüüsil
NCNT-CM/GC	mitmeseinaliste süsiniknanotorude ja tsüaanamiidi pürolüüsil valmistatud katalüsaatoriga modifitseeritud klaassüsinikelektrood
NCNT-DCDA	lämmastikuga dopeeritud süsiniknanotorud, mis valmistati mitmeseinaliste süsiniknanotorude ja ditsüaandiamiidi pürolüüsil
NCNT-DCDA/GC	mitmeseinaliste süsiniknanotorude ja ditsüaandiamiidi pürolüüsil valmistatud katalüsaatoriga modifitseeritud klaassüsinikelektrood
NG	lämmastikuga dopeeritud grafeen (<i>nitrogen-doped graphene</i>)

NG/GC	lämmastikuga dopeeritud grafeeniga modifitseeritud klaassüsinikelektrood
PVP	polüvinüülpürrolidoon
RDE	pöörleva ketaselektroodi meetod (<i>rotating disk electrode</i>)
SCE	küllastatud kalomelelektrood (<i>saturated calomel electrode</i>)
SEM	skaneeriv elektronmikroskoopia (<i>scanning electron microscopy</i>)
XPS	röntgenfotoelektronspektroskoopia (<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
A	elektroodi geomeetriline pindala
$C_{O_2}^b$	hapniku kontsentratsioon lahuses
D_{O_2}	hapniku difusioonikoefitsient
E	elektroodipotentsiaal
E_0	standardpotentsiaal
E_p	piigi potentsiaal
I	voolutugevus
I_k	kineetiline vool
I_d	piiriline difusioonivool
I_p	piigi vool
k	heterogeense laenguülekanne kiiruskonstant
n	ülekantud elektronide arv ühe hapniku molekuli kohta
	potentsiaali laotuskiirus
	kinemaatiline viskoossus
	elektroodi pöörlemiskiirus

SISSEJUHATUS

Madalatemperatuursetes kütuseelementides kasutatakse katoodil peamiselt Pt ja Pt-põhiseid katalüsaatoreid. Kuna plaatina on kallis, siis tehakse palju uurimistööd, et võtta kasutusele uusi materjale hapniku redutseerumisreaktsiooni katalüüsiks nii happelises kui ka leeliselises keskkonnas. Uuritud on erinevaid süsinikmaterjale, mis on madalama hinnaga, parema kättesaadavuse ning hea keemilise ja mehhaanilise stabiilsusega. Eksperimente on läbi viidud näiteks mitme- ja üheseinaliste süsiniknanotorudega, mesopoorse süsinikuga, süsiniknanofiibritega, pürolüütilise grafiidi ja grafeeniga. Lisaks kütuseelementidele saab neid materjale rakendada ka päikesepatareides, superkondensaatorites ja liitium-ioon patareides. Kui süsinikmaterjalide struktuuri viia heteroatomide, saab nende omadusi veelgi parandada. Selleks on laialdaselt kasutatud lämmastikku sisaldavaid lähteaineid, kuna üldiselt on need odavad, kergesti kättesaadavad ja vähetoksilised.

Käesolevas töös valmistati lämmastikuga dopeeritud grafeen N-ühendist ja grafeenoksiidist, mis sünteesiti modifitseeritud Hummersi meetodil. N-ühenditena kasutati melamiini, ureat ja ditsüaandiamiidi. Mitmeseinaliste süsiniknanotorude N-dopeerimiseks kasutati tsüaanamiidi ja ditsüaandiamiidi. Lämmastikuga dopeerimiseks kuumutati lämmastikuühendi ja süsinikmaterjali segu inertses keskkonnas 800 °C juures. N-dopeeritud katalüsaatorite koostist ja pinna morfoloogiat uuriti skaneeriva elektronmikroskoobi ja röntgenfotoelektron-spektroskoopia abil. Hapniku redutseerumise uurimiseks modifitseeriti klaassüsinikelektroodi pind katalüsaatori suspensiooniga ning sellega teostati pöörleva ketaselektroodi mõõtmised leeliselises keskkonnas. N-dopeeritud süsiniknanotorudega viidi lisaks läbi ka Ramani spektroskoopia uuringud ning stabiilsustestid.

Töö eesmärk oli valmistada süsinikmaterjalidel põhinevaid katalüsaatoreid, kasutades erinevaid lämmastikku sisaldavaid lähteaineid ja süsinikmaterjale. Soov oli kindlaks teha, kas süsinikmaterjalidesse õnnestub lämmastikku sisestada ning võrrelda valmistatud N-dopeeritud katalüsaatorite elektrokatalüütilist aktiivsust dopeerimata süsinikmaterjalide ja kommertsiaalse Pt/C katalüsaatoriga.

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

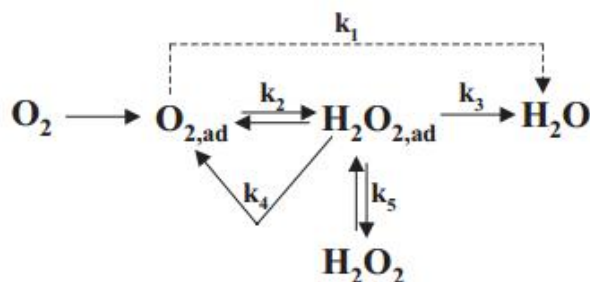
1.1 Süsinikmaterjalidel põhinevate katalüsaatorite uurimise eesmärgid

Praegu domineerivad energiaallikatena fossiilkütused, mis on aga mittetaastuvad ja seega on oluline kasutusele võtta järgneva põlvkonna energiaallikad, mis oleksid taastuvad, efektiivsed ning keskkonnasõbralikud. Kütuseelement on elektrokeemiline energia muundamise seade [1], mis mõjutab keskkonda minimaalselt [2]. Siiani on kütuseelemendi peamiseks puudusteks kõrge hind, kehv vastupidavus [3, 4] ja aeglane hapniku redutseerumine katoodil [3, 5]. Hapniku redutseerumisreaktsioonil on mitu võimalikku reaktsiooniteed: kahe-, nelja- ning 2+2 elektroniline redutseerumine [6]. Hapniku redutseerumise kineetika parandamiseks kasutatakse katalüsaatoreid ning kõige aktiivsemad on Pt-põhised materjalid [2], mis järgivad neljaelektronilist reaktsiooniteed [7]. Kuid plaatinal on mitmeid puuduseid: kõrge hind [3, 4, 8], kipub lahustuma ja aglomereeruma [3, 9], piiratud kättesaadavus ning vähene vastupidavus metanoolile ja CO-le [7]. Seetõttu püütakse Pt kasutust vähendada ning uuritakse mitteväärismetallidel põhinevaid katalüsaatoreid hapniku redutseerumisreaktsiooni katalüüsiks nii happelises kui ka leeliselises keskkonnas.

Jätkusuutlike energia muundamise ja salvestamise seadmete tarbeks on uuritud paljusid süsinikmaterjale: süsinikpulber, mesopoorne süsinik, süsiniknanotorud ja -fiibrid, grafiit ja grafeen [1, 8, 10]. Süsinikul põhinevatel materjalidel on palju kasulikke omadusi nagu suur eripind, hea elektrijuhtivus, hea keemiline ja mehhaaniline stabiilsus [1], madal hind ning nende pinnale saab heteroaatomeid seondada [2, 8, 10, 11]. Mida ulatuslikum on süsinikmaterjali grafitiseerumine, seda parem on selle elektrokeemiline vastupidavus [12]. Seega saaks süsiniknanomaterjale kasutada kütuseelementides, päikesepaneelides, superkondensaatorites ja liitium-ioon patareides [8, 10]. Nanosüsinike elektrokatalüütiline aktiivsus hapniku redutseerumisel võib olla sama hea kui Pt/C katalüsaatoril [8, 13], kui neid dopeerida heteroaatomitega, nagu näiteks N, B, P, S ja Se [1]. Lämmastikku kasutatakse dopeerimiseks kõige laialdasemalt, kuna lämmastikku sisaldavad lähteained on vähem toksilised ning neid on küllaltki lihtne hankida [6].

1.2 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine

Hapniku elektrokeemiline redutseerumine on mitmeelektroniline reaktsioon, kus võib esineda mitu staadiumit, mille tulemusena tekivad ka erinevad vaheühendid. Hapniku redutseerumisreaktsiooni on uuritud paljudel elektrodimaterjalidel, näiteks kullal, hõbedal, elavhõbedal, plaatinal ja erinevatel süsinikmaterjalidel.



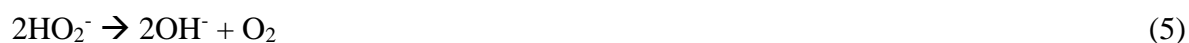
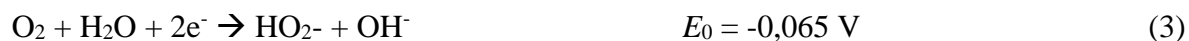
Skeem 1. Hapniku redutseerumise üldskeem, kus k_i tähistab kiiruskonstanti ja (ad) adsorbeerunud olekut.

Skeemil 1 on näha, et hapnikku saab elektrokeemiliselt redutseerida otse veeks ilma vaheühendi $\text{H}_2\text{O}_{2,\text{ad}}$ tekketa (kiiruskonstant k_1). Seda nimetatakse ka otseseks 4-elektroniliseks reaktsiooniteeks ning $\text{H}_2\text{O}_{2,\text{ad}}$ tekke korral esineb 2-elektroniline reaktsioonitee (kiiruskonstant k_2). Adsorbeerunud peroksiid võib elektrokeemiliselt redutseeruda veeks (k_3), elektroodi pinnal katalüütiliselt laguneda (k_4) või desorbeeruda lahusesse (k_5) [14]. Edukas hapniku redutseerumine veeks toimub just 4-elektronilise reaktsioonitee kaudu ja see on väga vajalik omadus elektrokatalüsaatorite korral. Mittetäielik hapniku redutseerumine vesinikperoksiidiks vähendab energia muundamise efektiivsust ning tekivad vaheühendid, mis võivad edasi muunduda kahjulikeks vabadeks radikaalideks [15].

Otsesel reaktsiooniteel kulgevad leeliselises ja happelises keskkonnas vastavalt reaktsioonid:



Kaheelektronilise reaktsioonitee korral esinevad leeliselises keskkonnas järgnevad protsessid:



Kaheelektronilisel reaktsiooniteel happelises keskkonnas tekib vesinikperoksiid:



Vesinikperoksiid võib edasi redutseeruda või katalüütiliselt laguneda:



[16]

Kõik potentsiaalid on toodud standardvesinikelektroodi suhtes 25 °C juures. E_0 on standardpotentsiaal.

1.3 Lämmastikuga dopeeritud grafeeni omadused

Grafeen, selle omadused ja tootmisprotsess pakuvad sama palju või enamgi huvi kui süsiniknanotorud (ingl k *carbon nanotubes*, CNTs) viimase kümne aasta jooksul [17]. Kuigi CNT-del on unikaalne struktuur ja kõrge elektrijuhtivus, ei ole nad peroksiidi vaheühendite oksüdatsiooni suhtes stabiilsed ning see mõjub nende elektrokatalüütilisele aktiivsusele halvasti [18]. Seetõttu uuritakse laialdaselt ka alternatiivseid süsinikmaterjale. Grafeen on ühekihiline süsinikmaterjal, mis on paindlik ning koosneb sp^2 süsinike aatomitest [19, 20]. See on atraktiivne materjal mitmetel põhjustel: grafeeni liistakute servade unikaalsed keemilised omadused, mehhaaniline tugevus, termiline ja keemiline vastupidavus, kõrge elektrijuhtivus ja suur eripind [17, 19, 20]. Grafeeni kasutatakse erinevates elektrokeemilistes rakendustes: patareides, kütuseelementides ja superkondensaatorites [21, 22]. Tänu grafeeni suurele potentsiaalile oleks vaja välja töötada lihtne, keskkonnasõbralik ja tasuv sünteesimeetod selle suuremahuliseks toomiseks [23]. Kõige paljulubavam meetod grafeeni sünteesimiseks põhineb grafeenoksiidi (GO) redutseerimisel, kus esmalt töödeldakse GO-d keemiliselt ning seejärel eemaldatakse hapnikkussisaldavad rühmad keemiliselt või termiliselt [24].

Lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalid on potentsiaalsed katalüsaatorid madalatemperatuursete kütuseelementide katoodil toimuva hapniku redutseerumisreaktsiooni kineetika parandamiseks [2]. Süsinikmaterjalide dopeerimiseks kasutatakse laialdaselt lämmastikku, kuna N ja C aatomid on sarnase suurusega ning nende vahel tekkiv side on

tugev. Lämmastikuaatomite vabad elektronpaarid saavad sp^2 -hübridiseeritud süsinikstruktuuriga moodustada konjugeeritud süsteemi, mis tõstab grafeeni elektrokatalüütilist aktiivsust [25]. Sheng jt on N-dopeeritud grafeenis saanud lämmastikuisalduseks kuni 10% [26], kuid on teada, et N-dopeeritud materjalide elektrokatalüütiline aktiivsus ei sõltu ainult lämmastiku kogusest, vaid ka seal esinevatest lämmastikrühmadest [27]. Tavaliselt sisaldab N-dopeeritud grafeen (ingl k *nitrogen-doped graphene*, NG) erinevaid N-rühmasid, mistõttu on NG elektrokatalüütilist käitumist raske interpreteerida, kuna hapniku redutseerumise aktiivsust on keeruline kindla N-rühmaga seostada. Röntgenfotoelektronspektroskoopia (ingl k *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) analüüsil on N-dopeeritud süsinikmaterjalides leitud järgnevaid N-rühmasid: püridiinne N, kvaternaarne ehk grafiitne N, pürroolne N ja püridiin-N-oksiid [2].

Mitmed töörühmad on leidnud, et NG materjalide hapniku redutseerumise elektrokatalüütiline aktiivsus leeliselises keskkonnas on väga hea, kuid happelises keskkonnas on aktiivsused võrreldes Pt/C-ga tunduvalt madalamad [26]. Oluline on aga välja tuua, et NG on stabiilsem kui Pt/C ning talub oluliselt paremini metanooli ja CO-d. Need omadused on tähtsad madalatemperatuursete kütuselementide seisukohast [27].

Lämmastikuga dopeerimist saab teostada nii keemilisel sünteesil kui ka füüsikaliste meetodite abil ning iga meetod annab erinevate omadustega grafeeni. Keemilise aurufaasist sadestamise teel saab sünteesida kõrge puhtusega N-dopeeritud grafeeni liistakuid, kuid see nõuab keerulist aparatuuri ning ei sobi masstoodanguks [28]. N-ühendeid saab grafeeniga seondada ka GO kuumutamisel ammoniaagis [28]. GO kõrgtemperatuurisel pürolüüsil on kasutatud palju erinevaid lämmastikuühendeid. Urea on nii paisutav kui ka redutseeriv ühend [17]. Paisutav-redutseeriva ühendi kasutamine tekitab lenduvaid ühendeid, mis mehhaaniliselt paisutavad GO-d [17] ning lisaks redutseerivad lenduvad gaasid GO pinnal olevaid hapnikku sisaldavaid rühmasid, mis aitab lämmastikku grafeeni struktuuri seondada [17].

Käesolevas töös sünteesiti lämmastikuga dopeeritud grafeen GO redutseerimisel kolme erineva lämmastikuisaldava ühendi abil (ditsüaandiamiid, urea ning melamiin) inertses keskkonnas pürolüüsimisel. Hapniku elektrokeemilist redutseerumist NG materjalidel uuriti leeliselises keskkonnas lineaarlaotusega voltamperomeetria ja pöörleva ketaselektroodi meetodite abil.

1.4 Lämmastikuga dopeeritud süsiniknanotorude omadused

Süsiniknanotorudele kui hapniku redutseerumise katalüsaatoritele või katalüsaatorikandjatele on pööratud suurt tähelepanu [6, 29]. CNT-d koosnevad silindrilistest grafeeni kihtidest, kus elektronid on delokaliseeritud [30]. Nii ühe- kui ka mitmeseinalistel süsiniknanotorudel on suur eripind ning hea elektrijuhtivus [31]. Kuigi CNT-del on palju unikaalseid omadusi, saab neid veelgi parandada, kui sisestada lämmastikuaatomeid süsinikstruktuuri tasapinnale või servades asuvatesse tsentritesse. [15, 32, 33]. See annab materjalile kõrge elektron- ja soojusjuhtivuse [34], kõrgema stabiilsuse ja parema vastupidavuse kütuse oksüdeerumisel tekkivate vaheühendite suhtes [4].

Kuna C ja N aatomid on sarnase suurusega, säilib C aatomi asendamisel N aatomitega süsinikmaterjali struktuur [6]. N-dopeerimiseks on kasutatud selliseid ühendeid nagu ksüleen ja püridiin [35-37], mille tulemusel saadi 7,4%-line lämmastikuisaldus [38]. Lisaks on kasutatud veel: polüaniliini [39], ammoniaaki [40], etüleendiamiini [41], imidasooli [42], uureat [43] ja isegi ioonseid vedelikke [44]. Kui kasutada metallivabade N-dopeeritud CNT-de (ingl k *nitrogen-doped carbon nanotubes*, NCNTs) valmistamiseks lämmastikuallikat, aitab see kaasa ka nanotorude moodustamisele ning seega ei ole vajadust metalliliste katalüsaatorite jaoks [45], mis on N-dopeerimise üheks eeliseks.

N-dopeeritud süsinikmaterjalidel ja Pt-katalüsaatoritel on erinev hapniku redutseerumise mehhanism. Lämmastik on n-tüüpi dopant ning polariseerib läheduses olevaid C aatomeid, kuid Pt-katalüsaatorid kasutavad hapniku adsorptsioonitsentrites d-kihi elektrone [46]. Kui lämmastikuisaldus suureneb, siis hapniku adsorptsioon on energeetiliselt eelistatud ning hapniku redutseerumise aktiivsus paraneb [10]. Lämmastikuisaldus ning tüüp sõltuvad mõnest aspektist: N sisaldus lähteaines [47], lämmastikkuisaldava ühendi kogus sünteesisegus, pürolüüsi temperatuur ning kuumutuse ajaline pikkus [48]. Lisaks lämmastiku kogusele on katalüsaatori puhul olulised ka struktuursed ja morfoloogilised omadused [2]. Lämmastikuga dopeerimisel toimub sp^2 konfiguratsioonis olevate C aatomite asendamine [1] ning seda saab teostada süsinikmaterjali järeltöötlusel lämmastikkuisaldava ainega või samaaegselt süsinikmaterjali valmistamisel [49]. N-dopeeritud süsinikmaterjalide aktiivsus paraneb tänu sisestatud lämmastikrühmadele ja defektidele, mis on aktiivsed tsentrid [30]. Lämmastikuga dopeeritud süsiniknanotorudel on happelises keskkonnas madal elektrokatalüütiline aktiivsus, kuid leeliselises keskkonnas on saadud sarnaseid aktiivsuseid Pt-katalüsaatoritega [50].

NCNT-de korral esineb peamiselt neli N-rühma: kvaternaarne N, püridiinne N, pürroolne N ja püridiin-N-oksiid [51]. Leeliselises keskkonnas peaksid kvaternaarne ja püridiinne N hapniku redutseerumise aktiivsust parandama [10], kuid pürroolne N võib negatiivselt mõjuda [52]. Füüsikokeemilise hapniku redutseerumise kineetika paranemise põhjuse osas ei ole veel täpset arusaama. Ühed leiavad, et see on kvaternaarne N [53], mis on aktiivtsentriks tänu väiksemale adsorptsioonienergiale [2], kuid teised väidavad, et põhjuseks on püridiinne N koos väikeste pooridega [54]. Lisaks on olulised ka sellised parameetrid nagu nanotorude grafeenikihtide arv, nanotorude pikkus ja diameeter [55]. Võrreldes platinaga, on NCNT-del palju eeliseid, kuid nende aktiivtsentrite tihedus on madalam, mis põhjustab kütuseelemendi kasuteguri vähenemist [56].

Antud töös kasutati N-dopeeritud CNT-de sünteesimiseks kahte lämmastikuallikat: tsüaanamiidi (ingl k *cyanamide*, CM) ning ditsüaandiamiidi (ingl k *dicyandiamide*, DCDA). CM ja DCDA on lihtsad lämmastikurikkad ühendid [57] ning nende kuumtöötlemisel argoonis N-lähteaine laguneb ning toimub süsinikmaterjali dopeerimine [58]. Esmalt segati mitmeseinalised süsiniknanotorud (ingl k *multi-walled carbon nanotubes*, MWCNTs) ja N-lähteaine etanoolis, millele järgnes kuumtöötlemine. Pürolüüsi temperatuur ja MWCNT/N-lähteaine massisuhe hoiti sama, et sünteesitud süsinikmaterjale oleks omavahel parem võrrelda. Hapniku redutseerumise elektrokeemilise käitumise uurimiseks kasutati lineaarse laotusega voltamperomeetriat ning pöörleva ketaselektroodi meetodit.

2. EKSPERIMENTAALNE OSA

2.1 Hapniku elektrokeemilise redutseerumise läbiviimine

Lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalidel toimuvat hapniku redutseerumist uuriti pöörleva ketaselektroodi meetodil. Elektroodi pöörlemiskiirust () varieeriti järgnevatel pöörlemiskiirustel: 360, 610, 960, 1900, 3100 ja 4600 p min⁻¹ ning seda kontrolliti CTV101 (Radiometer) kiirust reguleeriva süsteemiga, mis oli ühendatud pöörleva ketta seadmega EDI101. Polarisatsioonikõverate mõõtmisel kasutati potentsiaali laotuskiirust () 10 mV s⁻¹ ning lineaarlaotusega voltamperomeetria korral laotuskiiruseid 10, 20, 50, 100 ja 200 mV s⁻¹. Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi toatemperatuuril (23 ± 1 °C) kolmeelektroodilises klaasrakus 0,1 M KOH lahuses. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverate mõõtmiseks, küllastati lahus hapnikuga (99,999% AGA) ning töölahuse deaereerimiseks kasutati argooni (99,999% AGA). Töölahuse valmistamiseks kasutati KOH (pro analysi, Merck) tablette ja Milli-Q vett (Millipore, Inc.). Võrdluselektroodina kasutati küllastatud kalomelelektroodi (ingl k *saturated calomel electrode*, SCE) ning kõik potentsiaalid on toodud selle suhtes. Abielektroodiks oli Pt-traat, mida eraldas töölahusest klaasfilter. Potentsiaali rakendamiseks elektroodidele kasutati Autolab PGSTAT10 (Eco Chemie B.V.) potentsiostaati ning selle tööd kontrolliti *General Purpose Electrochemical System* (GPES) tarkvara abil.

Katalüsaatoritest valmistati suspensioonid ning dispersioonikeskkonnana kasutati etanooli (1mg ml⁻¹), kuhu lisati ka OH⁻ ionomeeri AS-04 (0,25%) (Tokuyama Corp.). Suspensioonid homogeniseeriti ultrahelivanni (Branson 1510) abil ning seejärel pipeteeriti 20 µl suspensiooni ettevaatlikult klaassüsinikelektroodile, et saada ühtlane katalüsaatorikiht. Klaassüsinikkettad (GC-20SS, Tokai Carbon) pindalaga 0,2 cm² olid pressitud teflonhoidjasse ja enne kasutamist lihviti klaassüsiniku pinda peene liivapaberiga (P1200) ja poleeriti 1 ja 0,3 µm osakeste läbimõõduga alumiiniumoksiidipulbriga (Buehler). Pärast poleerimist hoiti elektroode ultrahelivannis 2-propanoolis ning Milli-Q vees 5 min.

Võrdluseks teostati mõõtmised samades tingimustes ka Pt/C katalüsaatoriga. Kommertsiaalne 20%-line Pt-katalüsaator Vulcan XC-72 süsinikkandjal soetati E-TEK, Inc. korporatsioonist (Frimingham, USA) ning disperseeriti etanoolis (1 mg ml⁻¹).

2.2 Lämmastikuga dopeeritud süsinikmaterjalide valmistamine

2.2.1 Lämmastikuga dopeeritud süsiniknanotorude valmistamine

Antud töös kasutatud mitmeseinalisi süsiniknanotorusid (NanoLab Inc., Brighton, USA) töödeldi enne lämmastikuga dopeerimist happes ning selleks kasutati kirjanduses toodud protseduuri [59]. Et nanotorude katalüütilisi omadusi parandada, kasutati dopeerimiseks erinevaid lämmastikkusisaldavaid aineid: tsüaanamiidi (CM) või ditsüaaniamiidi (DCDA), mis soetati Sigma Aldrichist. Saadud katalüsaatoreid tähistatakse selles töös vastavalt NCNT-CM ja NCNT-DCDA. Esmalt disperseeriti nanotorud polüvinüülpürrolidooni (PVP) abil etanoolis, kasutades ultrahelivanni. Seejärel lisati CM või DCDA massisuhtega 1(MWCNT)/20(N-allikas). Kui lämmastikuühend oli lahustunud, siis kuivatati saadud suspensioon vaakumis 75 °C juures, millele järgnes pürolüüsimine argoonivoolus 800 °C juures 2 h vältel. Kui ahi oli jahtunud toatemperatuurile, koguti katalüsaatormaterjal kokku ning kasutati edaspidises uurimistöös.

2.2.2 Grafeenoksiidi (GO) valmistamine

Grafeenoksiid on grafiidi oksüdeeritud vorm ning sisaldab pinnal mitmeid süsinik-hapnik funktsionaalrühmasid nagu karboksüül-, karbonüül-, epoksü- ja hüdroksüülrühmad [60]. Hapnikkussisaldavad rühmad on hüdrofiilsed ning seetõttu disperseerub GO hästi vees [60]. Antud töös sünteesiti grafeenoksiid grafiidipulbrist (Graphite Trading Company) modifitseeritud Hummersi meetodil [61]. Esmalt lisati 250 ml-sse kolbi 50 ml kontsentreeritud väävelhapet ja 2,0 g grafiidipulbrit ning asetati üheks tunniks ultrahelivanni. Seejärel asetati kolb magnetsegajale ja segusse lisati väikeste kogustena 2,0 g naatriumnitraati ja 6,0 g kaaliumpermanganaati. Kui vajalikud koostisosad olid lisatud, kuumutati segu 18 h 35 °C juures. Pärast kuumutamist asetati segu jäävannile, sinna lisati 80 ml deioniseeritud vett ja paari minuti pärast 20 ml vesinikperoksiidi (30%). Seejärel pesti segu vaakumfiltril soolhappe lahuse (10%) ja veega. Saadud pruunikas materjal kuivatati vaakumis 75 °C juures.

2.2.3 Lämmastikuga dopeeritud grafeenoksiidi (NG) valmistamine

GO dopeerimiseks kasutati kolme erinevat lämmastikuühendit, mis soetati Sigma Aldrichist: melamiin, urea ja ditsüaaniamiid (DCDA). Esmalt disperseeriti GO ja polüvinüülpürrolidoon deioniseeritud vees ning seejärel lisati lämmastikkusisaldav ühend.

Valmistati kolm erinevat segu: GO/melamiin, GO/uurea ja GO/DCDA massisuhtega 1/20. Neid katalüsaatoreid tähistatakse selles töös vastavalt 1-NG, 2-NG ja 3-NG. Kõiki segusid hoiti 2 h ultrahelivannis, misjärel kuivatati need vaakumis 75 °C juures. Järgnevalt pürolüüsi materjale argooni keskkonnas 800 °C juures 2 h, ahi jahutati toatemperatuurile ning must süsinikmaterjal koguti kokku. Lisaks kuumutati ka vaid puhast GO materjali, et võrrelda lämmastikuga dopeerimise mõju.

2.3 Elektroodi pinna modifitseerimine süsinikmaterjalidega

Kõikide katalüsaatoritega valmistati modifitseerimissuspensioonid sarnasel meetodil. Katalüsaatorid, mida antud töös uuriti olid järgnevad: mitmeseinalised süsiniknanotorud, grafeenoksiid, 1(CNT) – 20(CM), 1(CNT) – 20(DCDA), 1(GO) – 20(melamiin), 1(GO) - 20(uurea) ning 1(GO) – 20(DCDA). Nendest valmistati suspensioonid etanoolis, kuhu lisati ka ionomeeri AS-04. Seejärel töödeldi lahuseid ultrahelivannis vähemalt 1 h, kuni suspensioon oli homogeenne. Klaassüsinikelektroodi pinnale kanti 20 µl (4 × 5 µl) suspensiooni nelja kihina ning kuivatati kuumutusahjus 65 °C juures. Katalüsaatormaterjali nominaalne kogus elektroodi pinnal oli 0,1 mg cm⁻² ning elektroodide modifitseerimine põhines füüsikalisel seondumisel klaassüsiniku pinnale.

Süsiniknanotorudel on hüdrofoobsed omadused, mistõttu kipuvad nad pindaktiivse aine puudumisel aglomereeruma. Enamikes solventides need ei suspendeeru [62] ning elektroodi pinna ühtlasemaks katmiseks oli antud töös vajalik suspensioonile lisada ionomeeri AS-04, mis käitub ka kui siduv aine. Ionomeeri lisamine aitab süsinikmaterjale paremini suspendeerida ning seeläbi ka elektroodi pinda paremini katta. Ionomeeri lahjendati etanoolis 25 korda ning selle lõppkontsentratsioon suspensioonis oli 0,25%.

2.4 Katalüsaatormaterjalide pinna morfoloogia ja koostise uuringud

Süsinikmaterjalide pinna morfoloogiat uuriti skaneeriva elektronmikroskoobiga (ingl k *scanning electron microscopy*, SEM) HeliosTM NanoLab 600 (FEI) TÜ füüsika instituudis. Alusmaterjalina kasutati Si plaati, millel uuriti erinevaid piirkondasid. Need mõõtmised teostas dr Jevgeni Šulga.

Pinna koostist uuriti röntgenfotoelektronspektroskoopiaga TÜ füüsika instituudis. Katalüsaatormaterjalidest valmistati suspensioonid etanoolis (3 mg ml^{-1}), mis pipeteeriti Si plaadile ($1,1 \times 1,1 \text{ cm}$) ning kuivatati seejärel kuumutusahjus 80°C juures, kuni solvent oli aurustunud. XPS analüüsid viidi läbi SCIENTA SES-100 spektromeetriga ning materjale uuriti mittemonokromaatse Mg K ja Al K röntgenkiirte allikaga, mille karakteristikud energiad olid $1253,6 \text{ eV}$ ($\text{MgK}_{1,2}$, FWHM $0,68 \text{ eV}$) ja $1486,6 \text{ eV}$ ($\text{AlK}_{1,2}$, FWHM $0,83 \text{ eV}$). Rõhk analüüsikambris oli alla 10^{-9} torri ja kiirgusallika võimsus 300 W . Ülevaatespektri kogumiseks kasutati järgnevaid parameetreid: energiavahemik $800 - 0 \text{ eV}$, spektromeetri energieetiline aken 200 eV ning sammu pikkus $0,5 \text{ eV}$. Kõrglahutusega N1s spektri registreerimiseks kasutati energiavahemikku $415\text{--}390 \text{ eV}$ ja sammu pikkusega $0,1 \text{ eV}$. Mõõtmised teostas dr Urmas Joost.

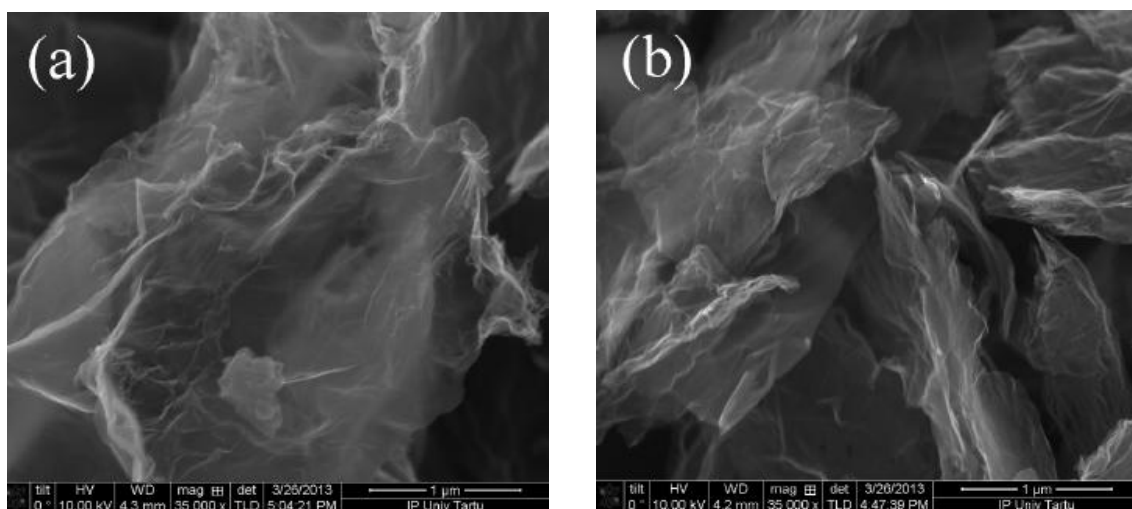
NCNT-CM ja NCNT-DCDA katalüsaatoreid uuriti ka Renishaw inVia Ramani spektromeetriga ning selleks kasutati Ar ionide laserkiirt lainepikkusega $514,5 \text{ nm}$. Mõõtmised teostas dr Ilmar Kink.

3. TULEMUSED JA ARUTELU

3.1 Hapniku redutseerumine lämmastikuga dopeeritud grafeenil

3.1.1 Lämmastikuga dopeeritud grafeeni pinna morfoloogia ja koostis

NG ja GO materjalide pinna morfoloogia uurimiseks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopi. Katalüsaatorite suspensioonid etanoolis kanti Si plaadile ning NG ja GO SEM mikrofotod on toodud joonisel 1. NG sisaldab mikronisuuruseid helbeid ja mitmesaja nanomeetriseid osakesi. On näha tüüpilist grafeeni struktuuri: esineb kortsus lehe sarnane morfoloogia. Ebapuhtuseid või suuremaid amorfse süsiniku osakesi ei esine. Grafeeniliistakud kipuvad - interaktsioonide tõttu aglomereeruma, mistõttu katalüütiliselt aktiivsed tsentrid on blokeeritud [27]. Seega tuleb vaeva näha, et vähendada aglomereerumisest tingitud elektrokeemilist deaktiveerimist. Võrdluseks on toodud ka dopeerimata GO SEM mikrofoto ning on näha, et dopeerimisel pinna morfoloogias suuri muutuseid ei toimunud.

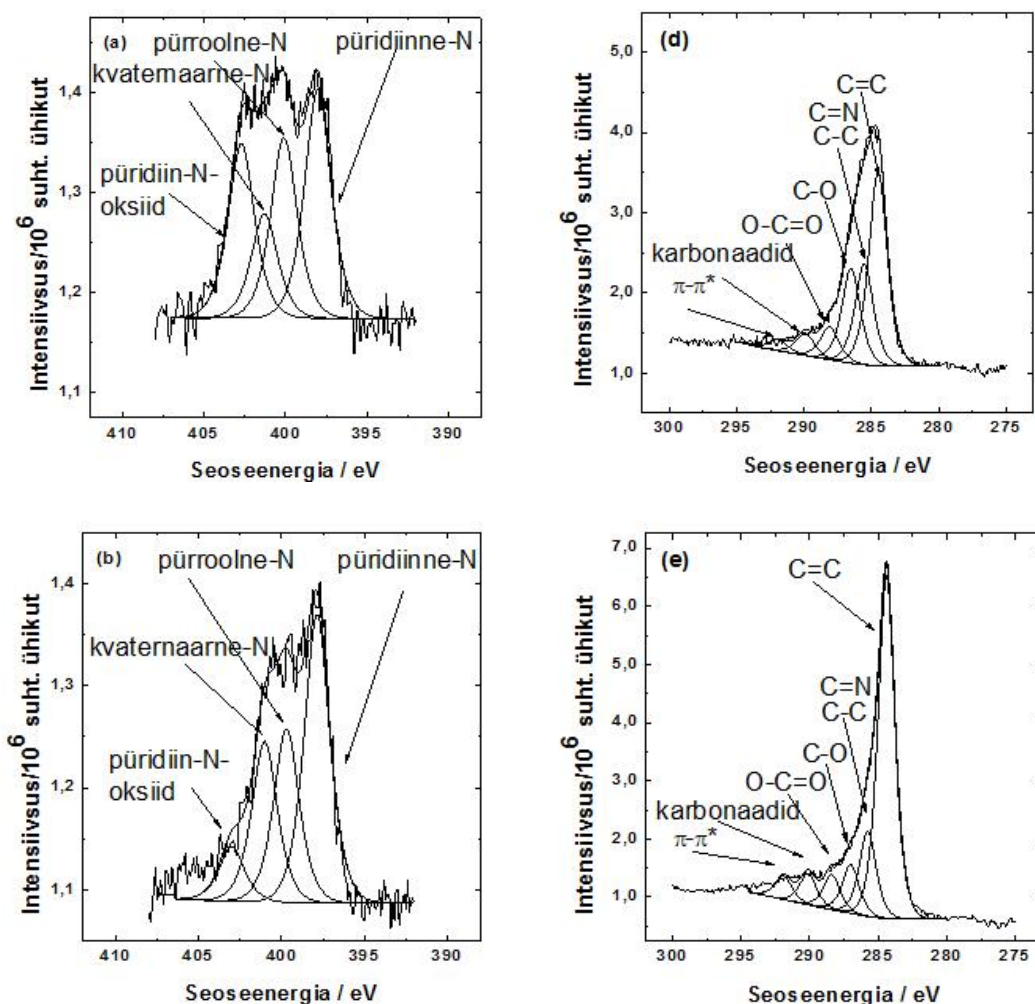


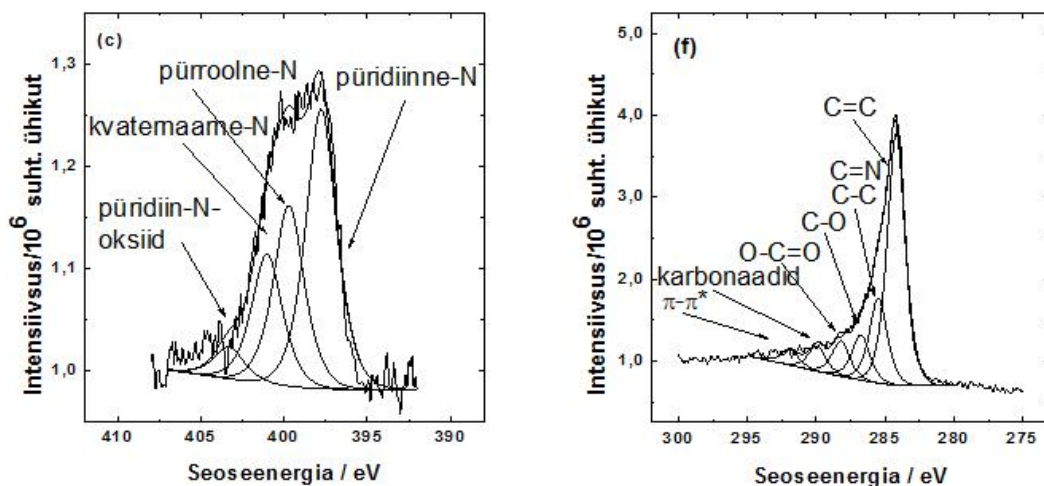
Joonis 1. SEM mikrofotod: a) lämmastikuga dopeeritud grafeen (NG) ja b) dopeerimata grafeenoksiid (GO).

Elemendilist sisaldust ning N-rühmade iseloomu uuriti XPS meetodil. GO korral esinesid ülevaatespektris ainult C1s ja O1s piigid, kuid NG materjalide korral ilmneb ka N1s piik. Kõrglahutusega spektris tuvastati C1s piik 284,8 eV, O1s piik 532,1 eV ja N1s piik 398,2 eV juures. Kõrglahutusega C1s spektris saab eristada järgnevaid rühmasid: C=C (284,6 eV), C-C (285 eV), C=N (285,5 eV), C-O (286,6 eV) ja O-C=O (288,1 eV) [26, 63].

N1s kõrglahutusega spektris (joonis 2) on neli eristatavat lämmastikrühma: kvaternaarne N (401 eV), pürroolne N (400 eV), püridiinne N (398 eV) ja püridiin-N-oksiid (403 eV).

Kvaternaarse rühma lämmastikuaatomid paiknevad grafeeni tasapinnal, on seotud kolme süsinikuaatomiga ning asendavad grafeeni kuuelülilises tsükli süsinike aatomeid [2]. Pürroolne lämmastik paikneb viielülilises tsükli ning võib grafeeni - konjugeeritud süsteemi anda kaks p-elektroni [25]. Püridiinne N asub kuuelülilises tsükli ning võib aromaatsesse - süsteemi anda ühe p-elektroni [26]. 1-NG katalüsaatori N-sisaldus oli 5%, millest püridiinne N moodustab 33%, kvaternaarne 16%, pürroolne 26% ja püridiin-N-oksiid 25%. 2-NG lämmastikusisaldus oli 3%: püridiinne N 42%, kvaternaarne N 24%, pürroolne N 26% ja püridiin-N-oksiid 8%. 3-NG lämmastikusisaldus oli 5%: püridiinne N 45%, kvaternaarne N 21%, pürroolne N 29% ja püridiin-N-oksiid 5%. XPS analüüs kinnitab, et lämmastikuga dopeerimine õnnestus ja esineb neli erinevat lämmastikurühma, millest peamine on püridiinne.





Joonis 2. NG materjalide kõrglahutusega XPS spektrid N1s ja C1s piirkonnas ($h = 1253,6$ eV, samm pikkus 0,1 eV). NG katalüsaatorid valmistati järgnevate segude pürolüüsil: (a), (d) GO-melamiin; (b), (e) GO-uurea; (c), (f) GO-DCDA.

3.1.2 Hapniku redutseerumine lämmastikuga dopeeritud grafeenil leeliselises keskkonnas

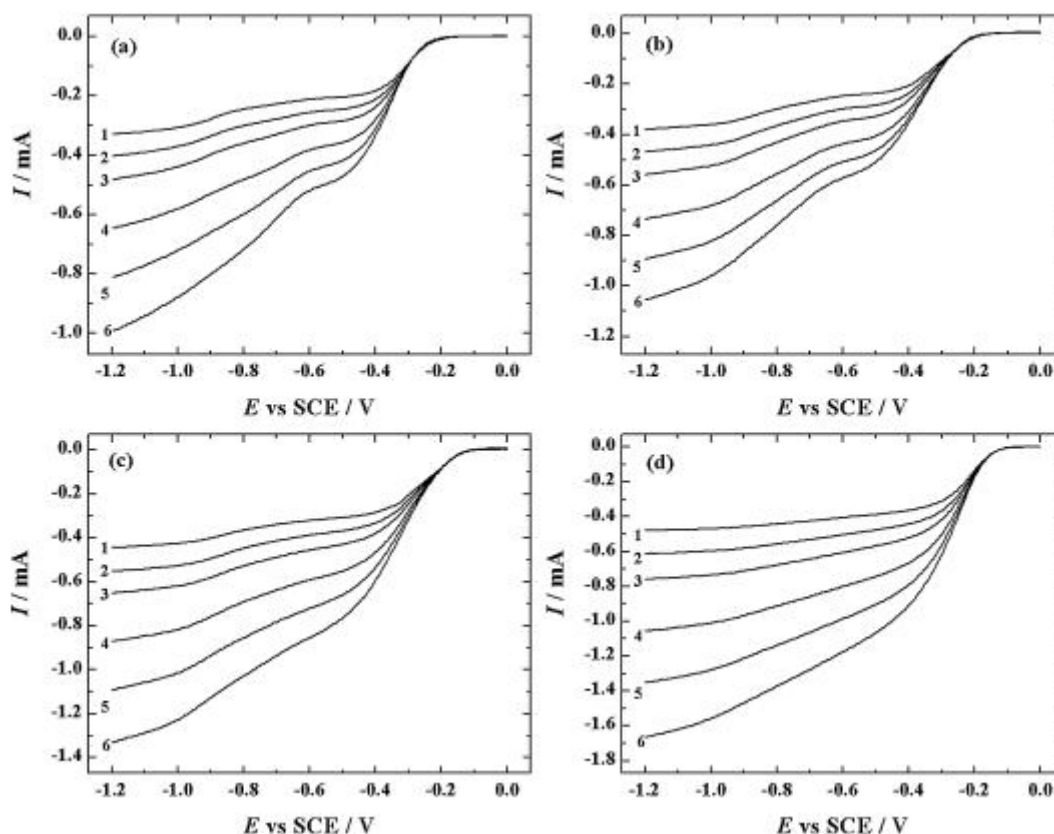
Antud töös uuriti erinevate grafeenil põhinevate materjalide hapniku redutseerumise elektrokatalüütilist aktiivsust. Grafeenoksiid valmistati grafiidipulbrist ning lämmastikuga dopeerimiseks kasutati melamiini, ureat ja DCDA-d. Esmalt uuriti dopeerimata grafeenoksiidi, mida pürolüüsitati 800 °C juures. Pöörleva ketaselektroodi mõõtmised viidi läbi 0,1 M KOH lahuses. Joonisel 3a on välja toodud GO/GC elektroodi O₂ redutseerumise polarisatsioonikõverad ning pürolüüsitud GO näitab üsna head elektrokatalüütilist aktiivsust. Hapniku redutseerumislaine alguspotentsiaal on u -0,2 V ning negatiivsematel potentsiaalidel (u -0,6 V) on näha ka teine redutseerumise laine [26]. Ka teised töörühmad on saanud sarnaseid tulemusi [64, 65].

Üleminevate elektronide arv ühe hapniku molekuli kohta leiti Koutecky-Levichi (K-L) võrrandi abil:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_d} = - \frac{1}{nFAkC_{O_2}^b} - \frac{1}{0,62nFAD_{O_2}^{2/3} \eta^{-1/6} C_{O_2}^b \omega^{1/2}} \quad (9)$$

kus I on mõõdetud voolutugevus, I_k ja I_d vastavalt kineetiline vool ja piiriline difusioonivool, k tähistab hapniku redutseerumise kiiruskonstanti, A elektroodi geomeetrilist pindala (0,2 cm²), F Faraday konstanti (96485 C mol⁻¹), elektroodi pöörlemiskiirust (rad s⁻¹), D_{O_2}

hapniku difusioonikoefitsienti ($1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [66], $C^b_{\text{O}_2}$ hapniku kontsentratsiooni lahuses ($1,2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$) [66], lahuse kinemaatilist viskoossust ($0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [67] ja n üleminevate elektronide arvu ühe O_2 molekuli kohta, mille saab määrata K-L sirgete tõusude abil. Võrrandis olevad andmed on toodud 0,1 M KOH lahuse kohta.

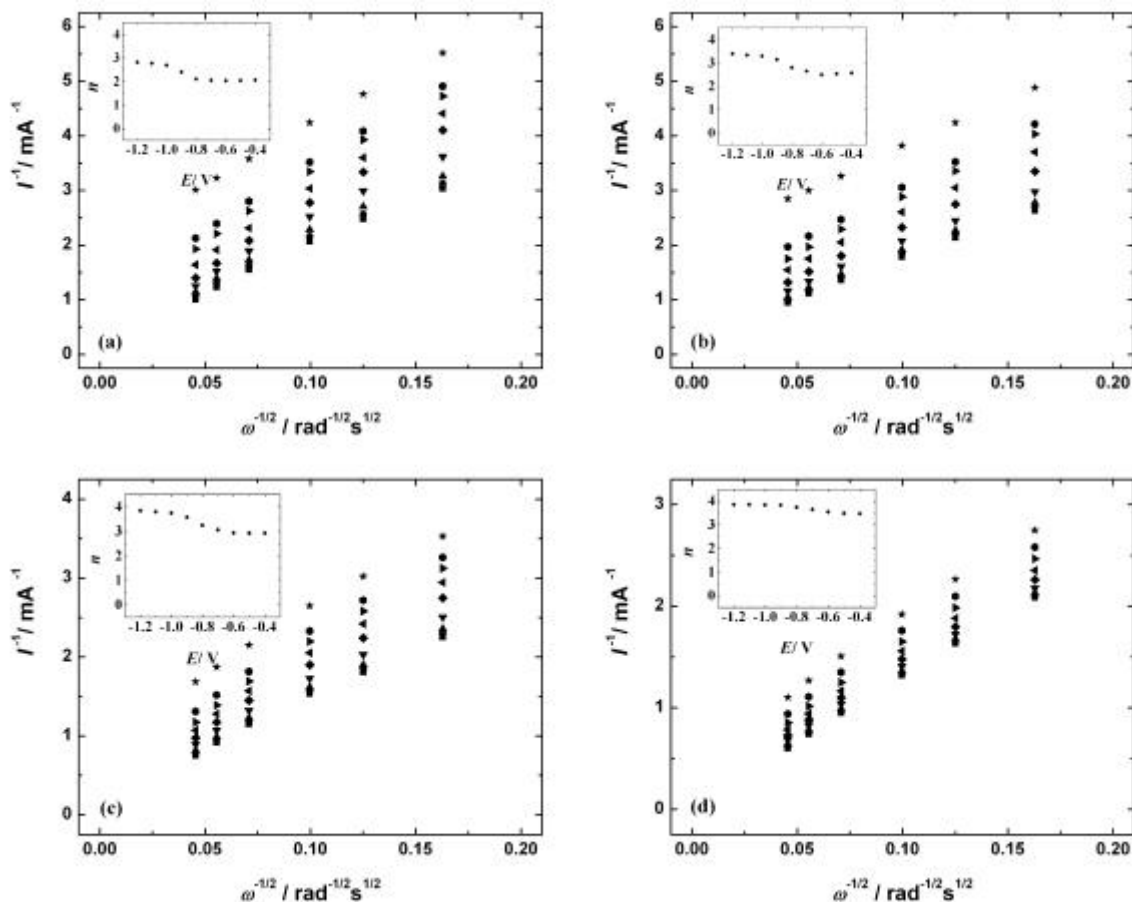


Joonis 3. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses GC elektroodidel, mis modifitseeriti järgnevate katalüsaatoritega: (a) GO, (b) 1-NG, (c) 2-NG ja (d) 3-NG. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega = (1) 360, (2) 610, (3) 960, (4) 1900, (5) 3100$ ja $(6) 4600 \text{ p min}^{-1}$.

GO/GC elektroodi hapniku redutseerumise K-L sirged ning üleminevate elektronide arvu sõltuvus potentsiaalist on toodud joonisel 4a. Üleminevate elektronide arv O_2 molekuli kohta madalamatel ülepingetel on u 2 ning kõrgematel ülepingetel kuni 2,8. See näitab, et madalamatel ülepingetel toimub hapniku redutseerumine $2e^-$ reaktsioonitee kaudu ja tekib HO_2^- . Kõrgematel ülepingetel osa peroksiidi redutseerub edasi OH^- ionideks. K-L sirgete ekstrapoleerimisel saadud telglõigu väärtus on üsna suur isegi -1,2 V juures, mis näitab, et O_2 redutseerumine toimub laias potentsiaalivahemikus segakineetilises režiimis.

Järgnevalt uuriti NG materjalide elektrokatalüütilisi omadusi. 1-NG katalüsaatori (GO-melamiin) hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad on toodud joonisel 3b. O_2 redutseerumise lained aluspotsiaal on u -0,2 V juures ning redutseerumisprotsess on kogu

uuritud potentsiaalivahemikus segakineetika poolt kontrollitud. 1-NG katalüsaatori K-L sirged on esitatud joonisel 4b. K-L sirged on lineaarsed ning nende tõusust arvatud n on u 2,5-3,4.



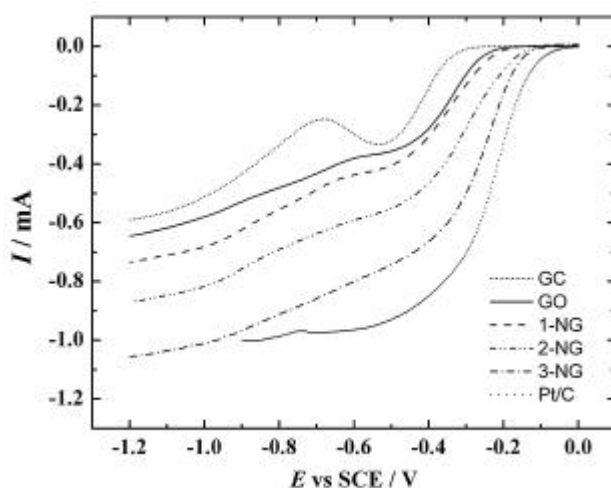
Joonis 4. Koutecky-Levichi sõltuvused hapniku redutseerumisel (a) GO/GC, (b) 1-NG/GC, (c) 2-NG/GC, (d) 3-NG/GC elektroodidel 0,1 M KOH lahuses. $E = (\star)$ -0,4; (\blacksquare) -0,5; (\square) -0,6; (\circ) -0,7; (\diamond) -0,8; (\triangle) -0,9; (∇) -1,0; (\circ) -1,1 ja (\circ) -1,2 V. Sisemised joonised näitavad üleminevate elektronide arvu n sõltuvust potentsiaalist.

Joonistel 3c ja 3d on esitatud 2-NG (GO-uurea) ja 3-NG (GO-DCDA) katalüsaatorite O₂ redutseerumise polarisatsioonikõverad 0,1 M KOH lahuses. Võrreldes pürolüüsitud GO ja 1-NG materjalidega, on 2-NG ja 3-NG hapniku redutseerumise laine alguspotentsiaal nihkunud positiivsemate väärtuste poole. Samuti on O₂ redutseerumise voolud suuremad, mis näitab, et laenguülekandeprotsessi kineetika on kiirem. 3-NG korral moodustuvad väiksematel pöörlemiskiirustel difusioonilimeeritud vooluplatood, kuid suurematel pöörlemiskiirustel allub O₂ redutseerumine segakineetilisele režiimile.

2-NG korral algab hapniku redutseerumine -0,15 V ja 3-NG korral -0,12 V juures. Võrreldes pürolüüsitud GO-ga, on 3-NG laine alguspotentsiaal peaaegu 100 mV positiivsem, mis näitab 3-NG paranenud elektrokatalüütilist aktiivsust. K-L sirged ja n sõltuvused potentsiaalist on toodud joonistel 4c ja 4d. 2-NG n väärtused madalamatel ülepingtonel on u 3 ja negatiivsematel

potentsiaalidel u 3,8. Wu jt sünteesisid GO ja urea segust NG katalüsaatori, mille O_2 redutseerumise elektrokatalüütiline aktiivsus oli kõrge ning mille n väärtused madalamatel ülepingetel olid 3 ja suuremad [68]. 3-NG korral on n väärtus madalamatel ülepingetel 3,5 ja negatiivsematel potentsiaalidel u 4. Need väärtused on võrreldes Pt/C katalüsaatoriga veidi väiksemad, mis näitab, et madalamatel ülepingetel tekib ka vesinikperoksiidi ja kõrgematel potentsiaalidel esineb 4-elektroniline redutseerumine.

Zhang jt [69] kasutasid NG sünteesimiseks hüdrotermilist meetodit, kus GO ja DCDA vesilahust kuumutati autoklaavis 180 °C juures. NG ja GO redutseerumine algas samalt potentsiaalilt ning NG n väärtus -0,5 V (vs Ag/AgCl) juures oli 2,6, mis näitab, et domineeriv on 2-elektroniline reaktsioonitee. Antud töös domineerib 3-NG korral 4-elektroniline redutseerumine, mis näitab, et kõrgtemperatuurisel pürolüüsil saadakse aktiivsem katalüsaator võrreldes hüdrotermilise meetodiga, mis on leidnud kasutamist Zhangi jt poolt [69].

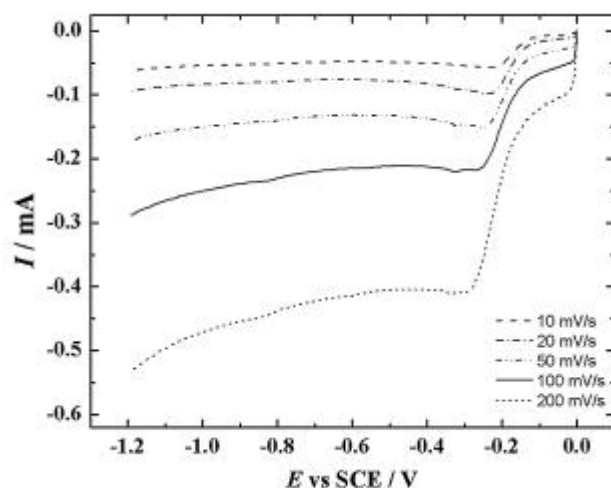


Joonis 5. Hapniku redutseerumise tulemuste võrdlus puhta GC, GO/GC, NG/GC ja Pt/C elektroodide korral hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$.

Joonisel 5 on võrreldud pürolüüsitud GO ja NG katalüsaatorite O_2 redutseerumise polarisatsioonikõveraid ühel pöörlemiskiirusel ($\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$). Kõikide NG materjalide laine alguspotentsiaal on positiivsem võrreldes pürolüüsitud GO-ga. GO ja DCDA segu pürolüüsimisel saadud 3-NG katalüsaatoril on kõige suuremad O_2 redutseerumise voolud ja ka kõige parem elektrokatalüütiline aktiivsus. Milline lämmastikrühm on kõrgema aktiivsuse põhjuseks, ei ole täpselt teada [70]. Kindel on aga see, et paremate elektrokatalüütiliste omadustega süsinikmaterjali saamiseks on vajalik lämmastiku olemasolu materjali struktuuris. Hapniku molekuli dissotsiatsioonibarjääri uurimisel on leitud, et seda saab erinevate lämmastikrühmade abil alandada ning kvaternaarne N alandab barjääri efektiivsemalt kui

püridiinne N [71]. Seega võib kvaternaarne N olla üks põhjustest, miks N-dopeeritud süsinikmaterjalide elektrokatalüütiline aktiivsus paraneb. Ruoffi töörühm pakkus välja, et grafiitne N mõjutab katalüütilist aktiivsust ning püridiinne N mõjutab redutseerumise alguspotentsiaali ja 2-elektronilise O_2 redutseerumise muutumist 4-elektroniliseks [72]. Mõned teadlased aga leiavad, et hoopis püridiinne N koos väikeste pooridega parandab katalüütilist aktiivsust [54]. Selles töös saadud tulemuste põhjal võib öelda, et suurenenud elektrokatalüütilise aktiivsuse põhjuseks võib olla püridiinse lämmastiku kõrgem sisaldus. 3-NG materjal oli kõrgeima O_2 redutseerumise aktiivsusega ning sisaldas ka suurimas koguses püridiinset lämmastikku. Samas kui 1-NG sisaldas kõige vähem püridiinset lämmastikku ning oli ka madalaima aktiivsusega NG materjal. GO katalüüsib 2-elektronilist O_2 redutseerumist, kuid NG materjalide korral on n suurem. Mitmed rühmad on uurinud NG katalüsaatorite O_2 redutseerumise vastupidavust kütustele ning on leitud, et NG on vastupidav ning ka stabiilne [27]. Võrreldes Pt/C katalüsaatoriga on üldine aktiivsus NG materjalidel madalam (joonis 5), kuid 3-NG poollainepotentsiaal on vaid 50 mV negatiivsem. Seega on leeliselises keskkonnas 3-NG korral tegemist väga hea katalüsaatoriga. DCDA-st ja süsinikmaterjalidest on sünteesitud ka hübriidmaterjal: NG/CNT, mille elektrokeemilised omadused happelises keskkonnas olid väga head [73]. Dopeerimata materjali O_2 redutseerumise aktiivsus oli tunduvalt madalam [73]. Lämmastikrühm, mis on O_2 redutseerumise jaoks aktiivne, võib sõltuda lahuse pH-st, mistõttu sõltub N-dopeeritud süsinikmaterjalide aktiivsus tugevalt pH-st [46].

3-NG katalüsaatori elektrokeemilisi omadusi uuriti ka lineaarse laotusega voltamperomeetria abil hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses ning selleks kasutati erinevad potentsiaali laotuskiiruseid ($10 - 200 \text{ mV s}^{-1}$). Tulemused on toodud joonisel 6. Võrreldes pürolüüsitud GO-ga (andmeid pole toodud), on 3-NG laine alguspotentsiaal positiivsem ning ka piigi voolud on suuremad. Seegi näitab, et N-dopeerimine on efektiivseks O_2 redutseerumise katalüüsiks vajalik.

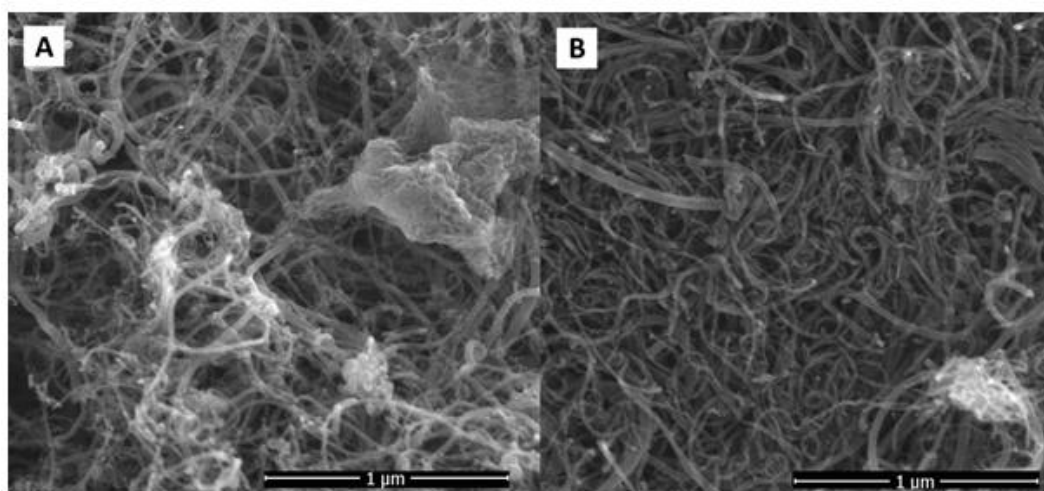


Joonis 6. 3-NG/GC elektroodi hapniku redutseerumise LSV kõverad hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\nu = 10\text{--}200\text{ mV s}^{-1}$.

3.2 Hapniku redutseerumine lämmastikuga dopeeritud süsiniknanotorudel

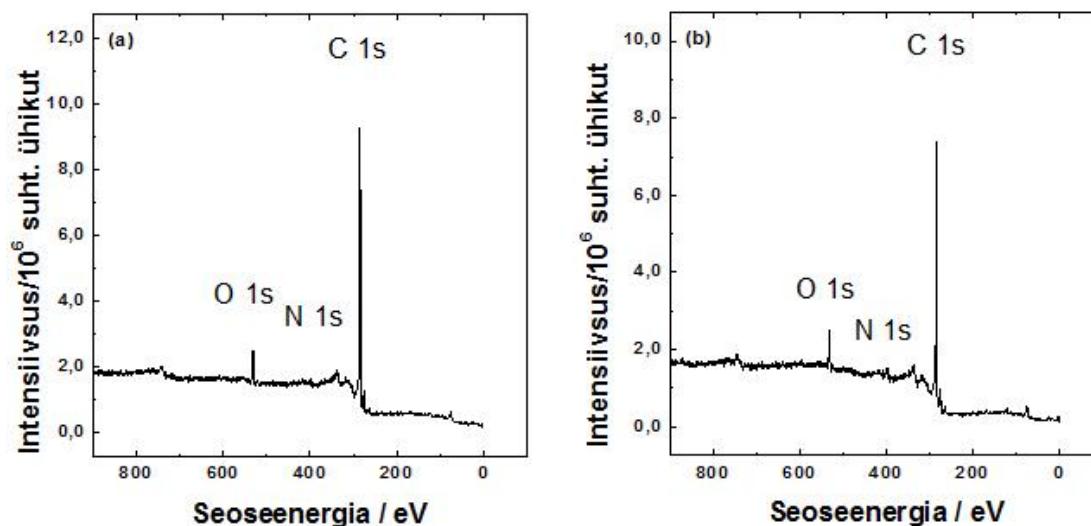
3.2.1 Lämmastikuga dopeeritud süsiniknanotorude pinna morfoloogia ja koostis

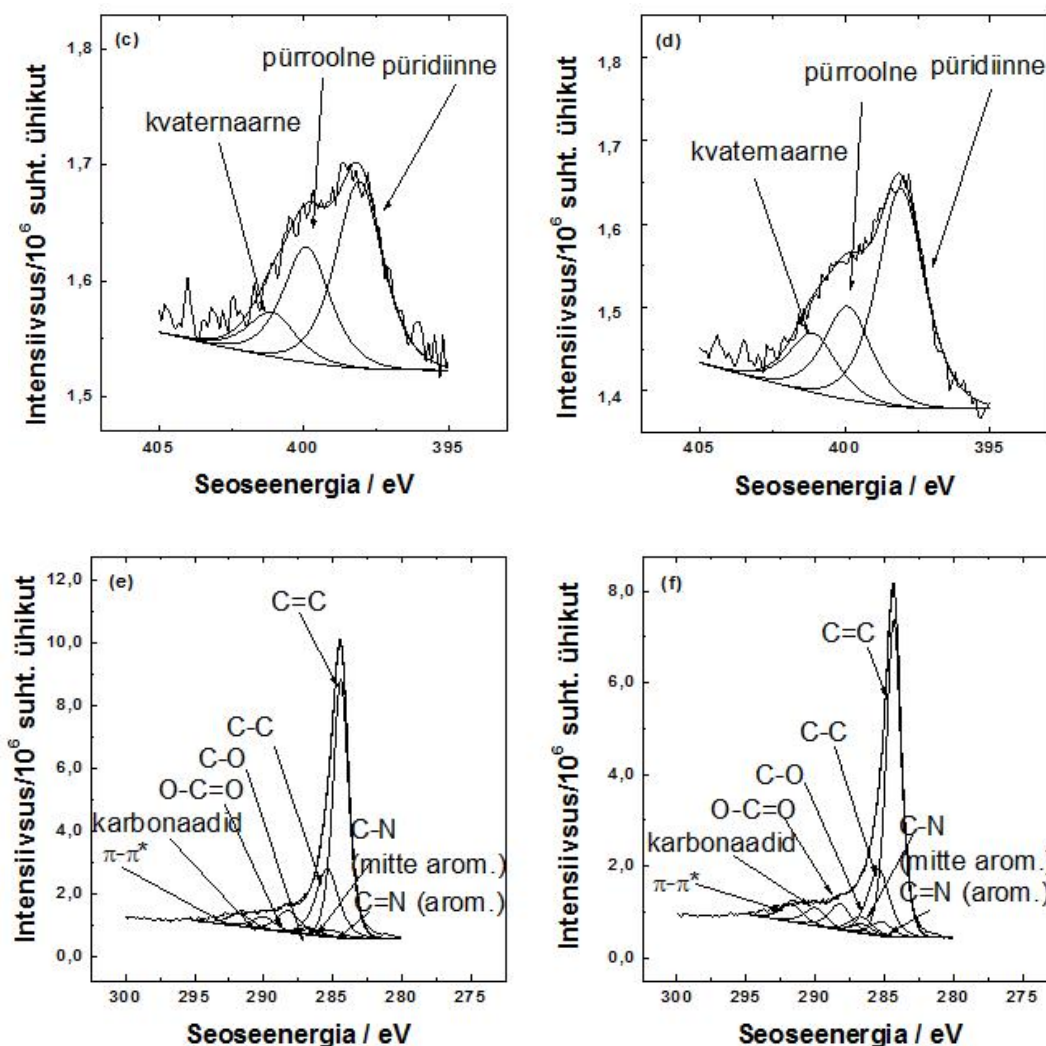
NCNT katalüsaatorite pinna morfoloogia uurimiseks viidi läbi SEM mõõtmised. Jooniselt 7 nähtub, et lämmastikuga dopeerimine ei avaldanud pinna morfoloogiale suurt mõju. Proovid sisaldavad peamiselt MWCNT-sid ja mõningaid lisandeid, mis on pärit CM ja DCDA põrolüüsimisest. NCNT-CM korral on näha suuremal hulgal lisandeid (joonis 7a), mis võib olla grafiitne süsiniknitiid [74].



Joonis 7. SEM mikrofotod: a) NCNT-CM ja b) NCNT-DCDA.

Lämmastikuga dopeeritud süsiniknanotorude keemilist ümbrust ja elemendilist koostist uuriti röntgenfotoelektronspektroskoopiaga. Mõlema NCNT proovi korral esineb C1s piik 284,8 eV, O1s 532,1 eV ja N1s 398,2 eV juures (joonis 8a NCNT-CM ja joonis 8b NCNT-DCDA). Joonisel 8e (NCNT-CM) ja joonisel 8f (NCNT-DCDA) on toodud C1s kõrglahutusega spektrid, kus on välja toodud erinevad süsinikrühmad: C=C (284,4 eV), C-C (285,4 eV), C-O (286,6 eV), O-C=O (288,2 eV), C=N (285,2 eV) ja C-N (286,7 eV) [26, 63]. Süsinik-hapnik funktsionaalrühmade täpset hulka ja iseloomu on raske määrata, kuna C1s fotoelektronspektris on kõrgema seoseenergiaga osas lai piik. Kirjanduses on välja toodud, et enamik hapnikku eemaldatakse hapnikkosisaldavate funktsionaalrühmade pürolüüsil madalamal temperatuuril kui 400 °C [75, 76]. Nende rühmade eemaldamisel tekivad aktiivsed tsentrid, kus toimub lämmastiku dopeerimine süsinikmaterjali struktuuri [26]. Kõrglahutusega N1s spektrid on toodud joonistel 8c (NCNT-CM) ja 8d (NCNT-DCDA) ning piigi saab lahutada kolmeks komponendiks: püridiinne lämmastik (398 eV), pürroolne N (399,9 eV) ja kvaternaarne N (401,1 eV). NCNT-DCDA lämmastiku kogusisaldus oli 3,7%, millest püridiinne N moodustab 59%, kvaternaarne 16% ja pürroolne 25%. NCNT-CM katalüsaatori N kogusisaldus oli 2,3%, millest püridiinne N moodustab 54%, kvaternaarne 13% ja pürroolne 33%. XPS analüüsist selgus, et lämmastikuga dopeerimine õnnestus ning NCNT materjalide pinnal esines kolm erinevat lämmastikurühma, millest peamine oli püridiinne N.

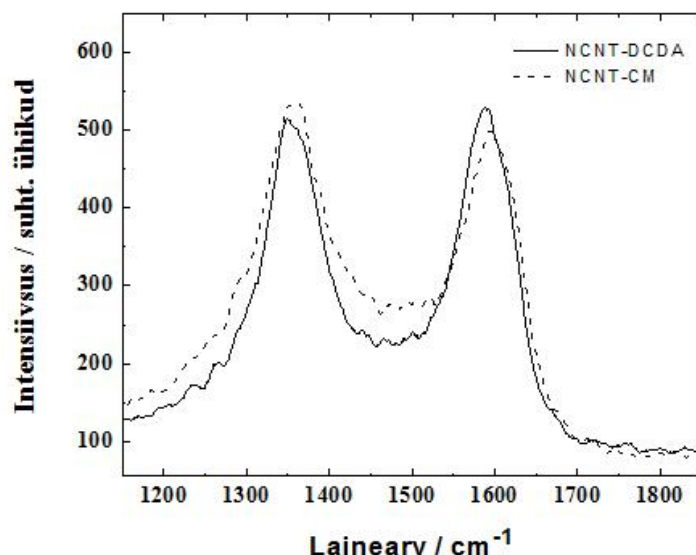




Joonis 8. NCNT materjalide XPS ülevaatespektrid ja kõrglahutusega XPS spektrid N1s ja C1s piirkonnas ($h = 1253,6$ eV, samm pikkus 0,1 eV). NCNT-CM (a, c, e) ja NCNT-DCDA (b, d, f) katalüsaatorid.

3.2.2 Lämmastikuga dopeeritud süsiniknanotorude Ramani spektroskoopia mõõtmised

NCNT materjalide Ramani spektris esinevad kaks piiki: 1352 cm^{-1} (D-piik) ja 1580 cm^{-1} (G-piik). Grafiidi sümmeetriliste rühmade vibratsioonilist võnkumist esindab G-riba [77]. D-riba tuleneb sp^2 -hübriidiseeritud süsinikvõre ebakorrapärasest ning suureneb, kui defektide osa kasvab [78]. I_D/I_G suhe oli NCNT-DCDA korral 0,9 ja NCNT-CM korral 1,03. NCNT-CM kõrgem suhe võib olla tingitud süsiniknanotorude pinnal esinevatest lisanditest, mida on näha ka SEM mikrofotolt.

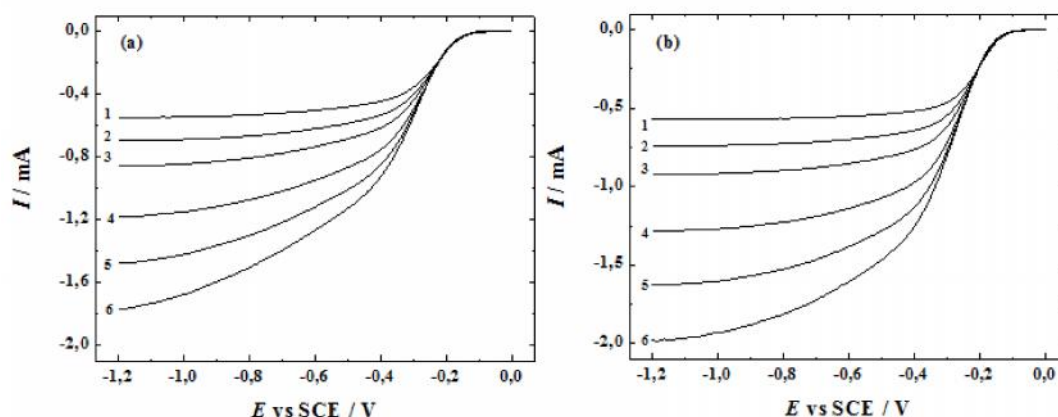


Joonis 9. NCNT-CM ja NCNT-DCDA materjalide Ramani spektrid.

3.2.3 Hapniku redutseerumine lämmastikuga dopeeritud süsiniknanotorudel leeliselises keskkonnas

Mõlema N-dopeeritud süsiniknanotorudel põhineva katalüsaatori elektrokatalüütilist aktiivsust uuriti pöörleva ketaselektroodi meetodil hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses potentsiaali laotuskiirusel 10 mV s^{-1} . Joonistel 10a ja 10b on toodud NCNT-CM ja NCNT-DCDA O_2 redutseerumise polarisatsioonikõverad vahemikus -1,2 kuni 0 V. Laine alguspotentsiaal NCNT-CM korral oli u -0,08 V ja NCNT-DCDA korral u -0,05 V, mis on võrreldes kommertsiaalse Pt/C katalüsaatoriga vaid veidi negatiivsem. Väiksem lämmastikuisaldus NCNT-CM katalüsaatoris võib vähendada elektrokatalüütilist aktiivsust, mida on näha ka polarisatsioonikõvera kujust. NCNT-DCDA materjali korral moodustuvad selged vooluplatood, kuid NCNT-CM korral kasvavad redutseerumisvoolud järk-järgult ning difusioonlimiteeritud vooluplatood esinevad vaid negatiivsematel potentsiaalidel. NCNT-CM madalama aktiivsuse üheks põhjuseks võib olla ka juhtivuse probleemid, kuna pürolüüsil tekib süsiniknitiid [79]. Ka SEM fotolt oli näha, et NCNT-CM pinnal on rohkem lisandeid, milleks võib olla grafiitne süsiniknitiid. O_2 redutseerumise aktiivsuse erinevust kahe NCNT katalüsaatori vahel võib põhjendada ka lämmastikuisaldusega, kuna kõrgem N-sisaldus (XPS andmed) võib tagada parema aktiivsuse. Lisaks suuremale N sisaldusele on NCNT-DCDA katalüsaatoris rohkem püridiinset ja kvaternaarset ning vähem pürroolset lämmastikku. Seega on oluline, millist lämmastikku sisaldavat ühendit N-dopeerimisel kasutada. NCNT-DCDA katalüsaatori piirilise difusioonivoolu väärtused potentsiaalidel $E < -0,5 \text{ V}$ ületavad

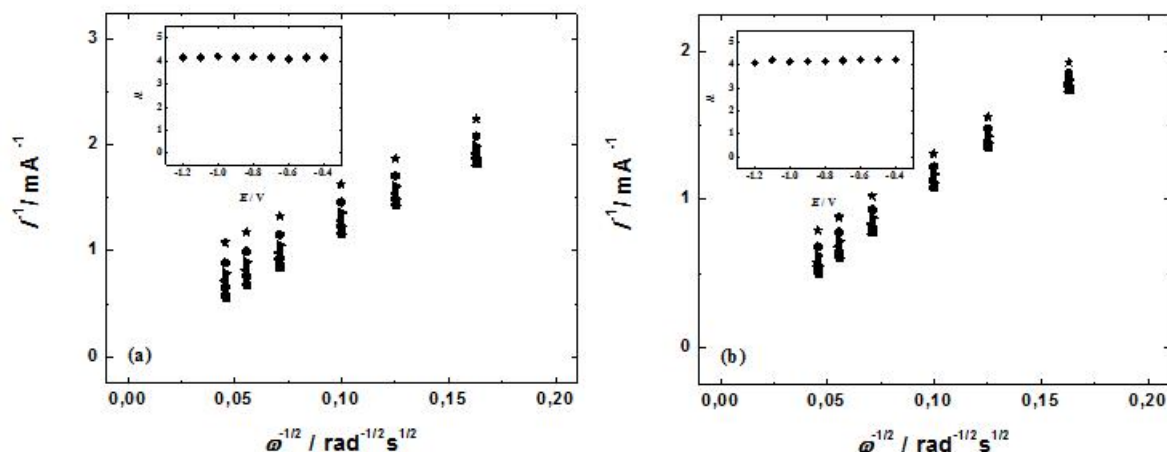
kommertsiaalse Pt/C katalüsaatori omasid, mis näitab, et NCNT on potentsiaalne katoodimaterjal leeliselistes kütuseelementides.



Joonis 10. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses GC elektroodidel, mis modifitseeriti järgnevate katalüsaatoritega: (a) NCNT-CM ja (b) NCNT-DCDA. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega = (1) 360, (2) 610, (3) 960, (4) 1900, (5) 3100$ ja $(6) 4600 \text{ p min}^{-1}$.

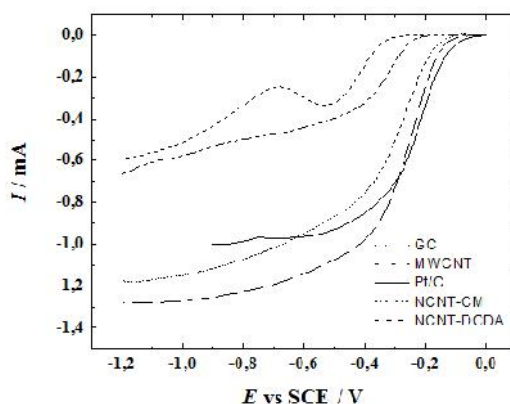
Uuritud katalüsaatorite O_2 redutseerumise kõrgeid vooluväärtusi võib põhjustada NCNT-de elektroonsed omadused, kus omavahel on konjugeeritud lämmastiku vaba elektronpaar ja CNT-de süsinikmaatriksi elektron süsteem [80]. Lämmastik annab enda elektronid süsiniku konjugeeritud orbitaalile, mis suurendab selle võimet anda elektrone O_2 molekuli π^* orbitaalile [70]. Kuigi N-dopeeritud süsinikmaterjale on uuritud väga laialdaselt, vaieldakse endiselt, milline lämmastikrühm täpselt on elektrokatalüütiliselt aktiivne. Antud töös saadud XPS ja RDE tulemused viitavad sellele, et NCNT aktiivsus paraneb tänu püridiinsele ja kvaternaarsele lämmastikule. Lisaks N-rühmadele on oluline roll ka NCNT-de struktuuris esinevatel defektidel, mis mõjutavad nii füüsikalisi kui ka keemilisi omadusi [18].

Joonistel 11a ja 11b on toodud NCNT-CM ja NCNT-DCDA K-L sirged, mis on saadud RDE andmetest erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel 0,1 M KOH lahuses. K-L sirgete ekstrapoleerimisel tekkivad telglõigud on lähedal nullile, mis näitab, et O_2 redutseerumine toimub peaaegu täielikult difusiooni poolt kontrollitud režiimis. Sisemised joonised (joonistel 11a ja 11b) näitavad, et n väärtus ei sõltu potentsiaalist ning on kogu uuritud potentsiaali vahemikus lähedal neljale. Seega saaks uuritud NCNT materjale potentsiaalselt kasutada leeliselistes kütuseelementides.



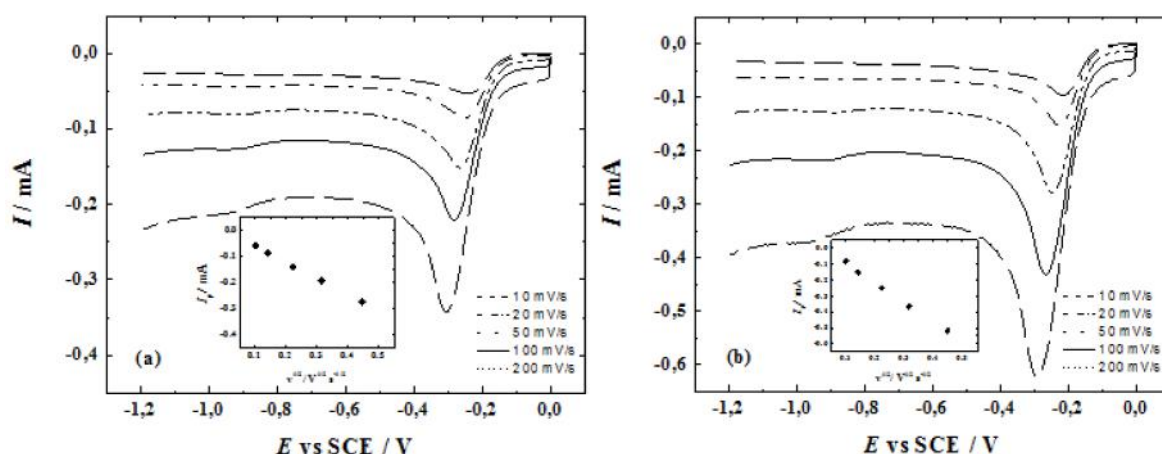
Joonis 11. Koutecky-Levichi sõltuvused hapniku redutseerumisel (a) NCNT-CM/GC ja (b) NCNT-DCDA/GC elektrootidel 0,1 M KOH lahuses. $E = (\star) -0,4; (\bullet) -0,5; (\circ) -0,6; (\circ) -0,7; (\circ) -0,8; (\circ) -0,9; (\circ) -1,0; (\circ) -1,1$ ja $(\circ) -1,2$ V. Sisemised joonised näitavad üleminevate elektronide arvu n sõltuvust potentsiaalst.

Joonisel 12 on võrreldud pöörleva ketaselektroodi meetodil saadud O_2 redutseerumise tulemusi erinevate katalüsaatoritega kaetud GC elektrootidel. Võrdlusena on lisatud ka GC, dopeerimata MWCNT ja 20%-lise Pt/C redutseerumiskõverad. On näha, et NCNT katalüsaatorite laine alguspotentsiaal on tunduvalt positiivsem kui dopeerimata MWCNT-de korral. Seega paraneb MWCNT-de katalüütiline aktiivsus tunduvalt, kui katalüsaatori pinnal on ka lämmastikrühmad. Kõige suurema redutseerumisvooluga on NCNT-DCDA katalüsaator. Madalatel ülepingetel on Pt/C katalüsaatori redutseerumisvoolud kõrgemad, kuid suurematel ülepingetel on nii NCNT-CM kui ka NCNT-DCDA voolud suuremad kui Pt/C katalüsaatoril. Kuigi NCNT-CM materjalil on kõrged redutseerumisvoolud, on selle poollainepotentsiaal võrreldes NCNT-DCDA-ga 0,05 V ja Pt/C katalüsaatoriga 0,07 V negatiivsem.



Joonis 12. Hapniku redutseerumise tulemuste võrdlus puhta GC, MWCNT, NCNT-CM, NCNT-DCDA ja Pt/C katalüsaatorite korral hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$.

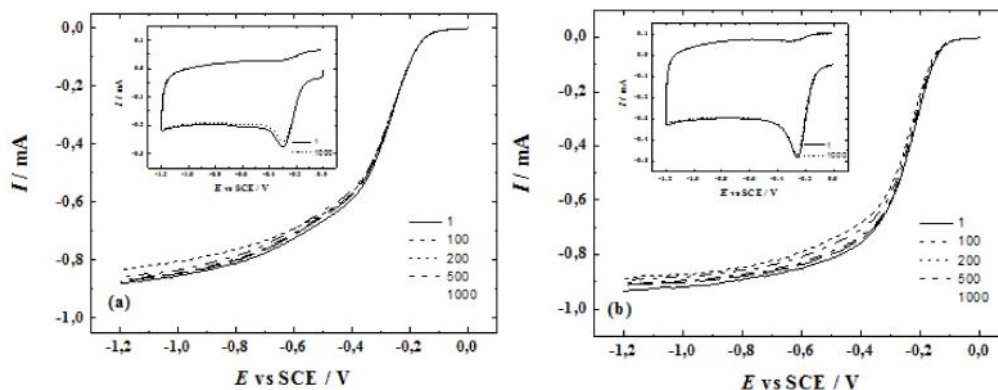
NCNT katalüsaatorite O_2 redutseerumise uurimiseks viidi 0,1 M KOH lahuses läbi ka lineaarlaotusega voltamperomeetria eksperimendid (potentsiaali laotuskiirus 10-200 mV s⁻¹). Tulemused on toodud joonisel 13. Sisemistel joonistel on toodud piigi voolu (I_p) sõltuvus potentsiaali laotuskiiruse ruutjuurest ($v^{1/2}$). NCNT-CM ja NCNT-DCDA piigivoolud on võrreldes MWCNT/GC-ga (andmed pole esitatud) suuremad, kuna NCNT materjalide korral on üleminevate elektronide arv kõrgem. NCNT-DCDA piigi potentsiaali (E_p) väärtused võrreldes NCNT-CM katalüsaatoriga on u 30 mV positiivsemad. On selge, et nanotorude järeltöötlemine lämmastikühenditega, nt CM või DCDA-ga parandab O_2 redutseerumise aktiivsust. Mõlemal materjalil on väga head elektrokatalüütilised omadused, kuid NCNT-DCDA on parema aktiivsusega kui NCNT-CM. NCNT-CM madalam aktiivsus näitab, et oluline on nii lämmastiku üldsisaldus kui ka lämmastikkusisaldav lähteaine.



Joonis 13. (a) NCNT-CM ja (b) NCNT-DCDA katalüsaatorite hapniku redutseerumise LSV kõverad hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $v = 10\text{-}200\text{ mV s}^{-1}$. Sisemised joonised näitavad I_p ja $v^{1/2}$ vahelist sõltuvust.

Lisaks RDE ja LSV mõõtmistele viidi läbi ka stabiilsustestid. Mõlema katalüsaatori korral kasutati samasuguseid tingimusi: tsükleerimisvahemik -1,2 kuni 0 V; potentsiaali laotuskiirus 100 mV s⁻¹; hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahus; 1000 potentsiaali tsükli. Stabiilsustestide tulemused on toodud joonisel 14. Lineaarse laotusega voltamperogrammide salvestati iga 100 tsükli järel (jooniste 14a ja 14b sisemised joonised) ning on näha, et esimesel ja viimasel LSV kõveral on vaid väike erinevus. NCNT-CM piigi potentsiaali (E_p) väärtus on u 0,3 V ning NCNT-DCDA korral u 0,25 V. E_p nihe 1000 potentsiaali tsükli järel on minimaalne, mis näitab, et materjalid on pikaajaliselt stabiilsed. Lisaks salvestati iga 100 tsükli järel ka RDE polarisatsioonikõverad: potentsiaali laotuskiirus 10 mV s⁻¹; 960 p min⁻¹. Tulemused on esitatud joonisel 14 ning on näha, et redutseerumisvool väheneb vaid veidi.

Lisaks sellele on laine alguspotentsiaal peaaegu muutumatu, millest võib järeldada, et mõlemad katalüsaatorid on küllaltki stabiilsed.



Joonis 14. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses 1000 tsükli jooksul, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ning $\omega = 960 \text{ p min}^{-1}$. (a) NCNT-CM ja (b) NCNT-DCDA. Sisemistel joonistel on LSV kõverad 1000 tsükli jooksul, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

KOKKUVÕTE

Selles töös uuriti hapniku redutseerumist dopeerimata ja N-dopeeritud süsinikmaterjalidel. Mõõtmised teostati pürolüüsitud grafeenoksiidi (GO), N-dopeeritud grafeeni (NG), mitmeseinaliste süsiniknanotorude (MWCNT) ja N-dopeeritud süsiniknanotorudega (NCNT) hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. N-dopeerimine viidi läbi 800 °C juures argooni keskkonnas. Röntgenfotoelektronspektroskoopia (XPS) tulemusest oli näha, et lämmastikuga dopeerimine õnnestus, kusjuures NG korral saadi N sisalduseks kuni 5% ning NCNT korral kuni 3,7%. Kõikidest katalüsaatoritest valmistati suspensioonid etanoolis, kuhu lisati ka ionomeeri AS-04. Saadud suspensioonid kanti klaassüsinikelektroodile. Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi pöörleva ketaselektroodi (RDE) meetodil ja saadud andmed näitasid, et lämmastikkusisaldavatel katalüsaatoritel on hapniku redutseerumisel kõrgem elektrokatalüütiline aktiivsus kui puhtal dopeerimata materjalil. GO, GO-melamiini ja GO-uurea pürolüüsil saadud katalüsaatoritel toimus hapniku redutseerumine madalatel ülepingetel 2-elektronilisel reaktsiooniteel, kuid kõrgematel ülepingetel esines 4-elektroniline protsess. GO-ditsüaanamiidi (DCDA) pürolüüsil saadud materjali korral domineeris laias potentsiaalivahemikus 4-elektroniline reaktsioonitee ning O₂ redutseerumise poollainepotentsiaal oli lähedane Pt/C katalüsaatori omale. Ühtlasi oli see parima elektrokatalüütilise aktiivsusega NG materjal.

Mitmeseinalisi süsiniknanotorusid pürolüüsiti tsüaanamiidi (CM) või DCDA juuresolekul ning saadud katalüsaatoritel toimus O₂ redutseerumine 4-elektronilise reaktsioonitee kaudu. Leeliselises keskkonnas on need materjalid katalüütiliselt aktiivsed ning neid saaks kasutada alternatiivse katoodina kallihinnalise platinakatalüsaatori asemel, kusjuures NCNT-DCDA on aktiivsem kui NCNT-CM. Mõlema materjaliga viidi läbi ka stabiilsustestid ning oli näha, et katalüsaatorid on ajas stabiilsed. Need on olulised tulemused arendamaks leeliselisi kütuseelemente, kus katoodimaterjal oleks Pt-vaba.

Hapniku redutseerumise elektrokatalüüsi füsikokeemilised alused N-dopeeritud süsinikmaterjalidel ei ole veel päris täpselt seletatavad. On teada, et lisaks lämmastikkusisaldusele on olulised ka katalüsaatoris esinevad N-rühmad ja defektid. Selles töös saadud XPS ja RDE tulemuste põhjal võib väita, et elektrokatalüütilise aktiivsuse parandamisel mängivad NG korral olulist rolli püridiinne N ning NCNT-de korral nii püridiinne kui ka kvaternaarne N, kuna aktiivsemates materjalides oli just nende rühmade sisaldus ülekaalus.

SUMMARY

Electrocatalytic oxygen reduction on nitrogen doped graphene and nitrogen doped carbon nanotubes in alkaline media

Main catalysts employed in low-temperature fuel cell cathodes are Pt and Pt-based materials. Pt is expensive and scarce, therefore a lot of work has been done to develop new catalysts for oxygen reduction reaction (ORR) in alkaline and acidic media. Different carbon-based materials that have lower price, better availability and stability have been studied.

In this work nitrogen-doped graphene was prepared from nitrogen precursor and graphene oxide (GO), the latter was prepared by a modified Hummers' method. Melamine, urea and dicyandiamide were used as nitrogen precursors. For N-doping of multi-walled carbon nanotubes dicyandiamide and cyanamide were used. Nitrogen doping was achieved by pyrolysis of nitrogen precursor and carbon nanomaterial in an inert atmosphere at 800 °C. Surface morphology and elemental composition of N-doped nanocarbon catalysts were studied by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The ORR was examined on modified glassy carbon electrodes in alkaline media using the rotating disk electrode (RDE) method. The aim of this work was to prepare N-doped carbon-based materials. The purpose was to find out if incorporation of nitrogen is possible and to compare N-doped catalysts with undoped materials and Pt/C catalyst.

XPS results revealed successful nitrogen doping and for NG materials up to 5% and for NCNT catalysts up to 3.7% nitrogen content was reported. The electrochemical measurements showed that N-doped catalysts possess higher activity than undoped materials. GO, GO-melamine and GO-urea were pyrolyzed and on these catalysts a 2-electron oxygen reduction pathway occurred at low overpotentials, but at higher cathodic potential a 4-electron pathway occurred. For NG catalyst prepared from GO-DCDA and for both NCNT catalysts a 4-electron pathway predominated in a wide range of potentials.

The physico-chemical origin of the ORR activity on N-doped carbon nanomaterials is still not exactly understood, but it is known that in addition to nitrogen content, the type of nitrogen groups and defects are important. According to XPS and RDE results obtained in this work it can be said that the electrocatalytically active group for NG materials is pyridinic N and for NCNT catalysts pyridinic N and quaternary N.

KASUTATUD KIRJANDUS

1. N. Daems, X. Sheng, I.F.J. Vankelecom, P.P. Pescarmona, Metal-free doped carbon materials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 4085-4110.
2. Z. Yang, H. Nie, X.a. Chen, X. Chen, S. Huang, Recent progress in doped carbon nanomaterials as effective cathode catalysts for fuel cell oxygen reduction reaction, *Journal of Power Sources*, 236 (2013) 238-249.
3. Y.Y. Shao, J.H. Sui, G.P. Yin, Y.Z. Gao, Nitrogen-doped carbon nanostructures and their composites as catalytic materials for proton exchange membrane fuel cell, *Applied Catalysis B-Environmental*, 79 (2008) 89-99.
4. C.W.B. Bezerra, L. Zhang, K. Lee, H. Liu, A.L.B. Marques, E.P. Marques, H. Wang, J. Zhang, A review of Fe-N/C and Co-N/C catalysts for the oxygen reduction reaction, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 4937-4951.
5. J.J. Zhang, *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*. Springer, London (2008).
6. K.N. Wood, R. O'Hayre, S. Pylypenko, Recent progress on nitrogen/carbon structures designed for use in energy and sustainability applications, *Energy & Environmental Science*, 7 (2014) 1212-1249.
7. L. Zhang, Z. Xia, Mechanisms of Oxygen Reduction Reaction on Nitrogen-Doped Graphene for Fuel Cells, *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 11170-11176.
8. D.-W. Wang, D. Su, Heterogeneous nanocarbon materials for oxygen reduction reaction, *Energy & Environmental Science*, 7 (2014) 576-591.
9. Y. Shao, G. Yin, Y. Gao, Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*, 171 (2007) 558-566.
10. P. Trogadas, T.F. Fuller, P. Strasser, Carbon as catalyst and support for electrochemical energy conversion, *Carbon*, 75 (2014) 5-42.
11. S. Maldonado, S. Morin, K.J. Stevenson, Structure, composition, and chemical reactivity of carbon nanotubes by selective nitrogen doping, *Carbon*, 44 (2006) 1429-1437.
12. D.A. Stevens, M.T. Hicks, G.M. Haugen, J.R. Dahn, Ex situ and in situ stability studies of PEMFC catalysts, *Journal of the Electrochemical Society*, 152 (2005) A2309-A2315.

13. E.J. Biddinger, D.V. Deak, U.S. Ozkan, Nitrogen-containing carbon nanostructures as oxygen-reduction catalysts, *Topics in Catalysis*, 52 (2009) 1566-1574.
14. N.M. Markovic, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, P.N. Ross, Oxygen Reduction Reaction on Pt and Pt Bimetallic Surfaces: A Selective Review, *Fuel Cells*, 1 (2001) 105-116.
15. B. Wang, Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction, *Journal of Power Sources*, 152 (2005) 1-15.
16. K. Kinoshita., *Electrochemical Oxygen Technology*, Wiley, New York, 1992.
17. S. Wakeland, R. Martinez, J.K. Grey, C.C. Luhrs, Production of graphene from graphite oxide using urea as expansion-reduction agent, *Carbon*, 48 (2010) 3463-3470.
18. Y. Li, W. Zhou, H. Wang, L. Xie, Y. Liang, F. Wei, J.-C. Idrobo, S.J. Pennycook, H. Dai, An oxygen reduction electrocatalyst based on carbon nanotube-graphene complexes, *Nature Nanotechnology*, 7 (2012) 394-400.
19. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, 306 (2004) 666-669.
20. A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nature Materials*, 6 (2007) 183-191.
21. E. Antolini, Graphene as a new carbon support for low-temperature fuel cell catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 123–124 (2012) 52-68.
22. M.D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R.S. Ruoff, Graphene-Based Ultracapacitors, *Nano Letters*, 8 (2008) 3498-3502.
23. C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin, Production, properties and potential of graphene, *Carbon*, 48 (2010) 2127-2150.
24. S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon*, 45 (2007) 1558-1565.
25. K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai, Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction, *Science*, 323 (2009) 760-764.
26. Z.H. Sheng, L. Shao, J.J. Chen, W.J. Bao, F.B. Wang, X.H. Xia, Catalyst-Free Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene via Thermal Annealing Graphite Oxide with Melamine and Its Excellent Electrocatalysis, *ACS Nano*, 5 (2011) 4350-4358.

27. C. Zhu, S. Dong, Recent progress in graphene-based nanomaterials as advanced electrocatalysts towards oxygen reduction reaction, *Nanoscale*, 5 (2013) 1753-1767.
28. H. Liu, Y. Liu, D. Zhu, Chemical doping of graphene, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 3335-3345.
29. Y. Wang, X. Cui, Y. Li, L. Chen, H. Chen, L. Zhang, J. Shi, A co-pyrolysis route to synthesize nitrogen doped multiwall carbon nanotubes for oxygen reduction reaction, *Carbon*, 68 (2014) 232-239.
30. S. Maldonado, K.J. Stevenson, Influence of Nitrogen Doping on Oxygen Reduction Electrocatalysis at Carbon Nanofiber Electrodes, *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 4707-4716.
31. S. Maass, F. Finsterwalder, G. Frank, R. Hartmann, C. Merten, Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes, *Journal of Power Sources*, 176 (2008) 444-451.
32. P. Ayala, R. Arenal, M. Rummeli, A. Rubio, T. Pichler, The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications, *Carbon*, 48 (2010) 575-586.
33. Z.W. Chen, D. Higgins, A.P. Yu, L. Zhang, J.J. Zhang, A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells, *Energy & Environmental Science*, 4 (2011) 3167-3192.
34. R. Liu, D. Wu, X. Feng, K. Müllen, Nitrogen-Doped Ordered Mesoporous Graphitic Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction, *Angewandte Chemie-International Edition*, 49 (2010) 2565-2569.
35. Q. Guo, D. Zhao, S. Liu, S. Chen, M. Hanif, H. Hou, Free-standing nitrogen-doped carbon nanotubes at electrospun carbon nanofibers composite as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction, *Electrochimica Acta*, 138 (2014) 318-324.
36. Y. Ma, L. Sun, W. Huang, L. Zhang, J. Zhao, Q. Fan, W. Huang, Three-Dimensional Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes/Graphene Structure Used as a Metal-Free Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction, *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 24592-24597.
37. Z. Chen, D. Higgins, Z. Chen, Nitrogen doped carbon nanotubes and their impact on the oxygen reduction reaction in fuel cells, *Carbon*, 48 (2010) 3057-3065.
38. J.D. Wiggins-Camacho, K.J. Stevenson, Effect of Nitrogen Concentration on Capacitance, Density of States, Electronic Conductivity, and Morphology of N-Doped Carbon Nanotube Electrodes, *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 19082-19090.

39. C. Jin, T.C. Nagaiah, W. Xia, B. Spliethoff, S. Wang, M. Bron, W. Schuhmann, M. Muhler, Metal-free and electrocatalytically active nitrogen-doped carbon nanotubes synthesized by coating with polyaniline, *Nanoscale*, 2 (2010) 981-987.
40. E.J. Biddinger, U.S. Ozkan, Role of graphitic edge plane exposure in carbon nanostructures for oxygen reduction reaction, *Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 15306-15314.
41. A. Dorjgotov, J. Ok, Y. Jeon, S.H. Yoon, Y.G. Shul, Activity and active sites of nitrogen-doped carbon nanotubes for oxygen reduction reaction, *Journal of Applied Electrochemistry*, 43 (2013) 387-397.
42. Z. Mo, S. Liao, Y. Zheng, Z. Fu, Preparation of nitrogen-doped carbon nanotube arrays and their catalysis towards cathodic oxygen reduction in acidic and alkaline media, *Carbon*, 50 (2012) 2620-2627.
43. M. Vikkisk, I. Kruusenberg, U. Joost, E. Shulga, K. Tammeveski, Electrocatalysis of oxygen reduction on nitrogen-containing multi-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrodes, *Electrochimica Acta*, 87 (2013) 709-716.
44. X. Tuaev, J.P. Paraknowitsch, R. Illgen, A. Thomas, P. Strasser, Nitrogen-doped coatings on carbon nanotubes and their stabilizing effect on Pt nanoparticles, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (2012) 6444-6447.
45. Z. Wang, R. Jia, J. Zheng, J. Zhao, L. Li, J. Song, Z. Zhu, Nitrogen-Promoted Self-Assembly of N-Doped Carbon Nanotubes and Their Intrinsic Catalysis for Oxygen Reduction in Fuel Cells, *ACS Nano*, 5 (2011) 1677-1684.
46. W.Y. Wong, W.R.W. Daud, A.B. Mohamad, A.A.H. Kadhum, K.S. Loh, E.H. Majlan, Recent progress in nitrogen-doped carbon and its composites as electrocatalysts for fuel cell applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 9370-9386.
47. C. Xiong, Z. Wei, B. Hu, S. Chen, L. Li, L. Guo, W. Ding, X. Liu, W. Ji, X. Wang, Nitrogen-doped carbon nanotubes as catalysts for oxygen reduction reaction, *Journal of Power Sources*, 215 (2012) 216-220.
48. G. Liu, X. Li, P. Ganesan, B.N. Popov, Studies of oxygen reduction reaction active sites and stability of nitrogen-modified carbon composite catalysts for PEM fuel cells, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 2853-2858.
49. R. Droppa Jr, P. Hammer, A.C.M. Carvalho, M.C. dos Santos, F. Alvarez, Incorporation of nitrogen in carbon nanotubes, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 299-302, Part 2 (2002) 874-879.

50. N. Alexeyeva, E. Shulga, V. Kisand, I. Kink, K. Tammeveski, Electroreduction of oxygen on nitrogen-doped carbon nanotube modified glassy carbon electrodes in acid and alkaline solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 648 (2010) 169-175.
51. A. Zhao, J. Masa, W. Schuhmann, W. Xia, Activation and Stabilization of Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes as Electrocatalysts in the Oxygen Reduction Reaction at Strongly Alkaline Conditions, *Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 24283-24291.
52. J.D. Wiggins-Camacho, K.J. Stevenson, Mechanistic Discussion of the Oxygen Reduction Reaction at Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes, *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 20002-20010.
53. Z. Lin, G. Waller, Y. Liu, M. Liu, C.-P. Wong, Facile Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene via Pyrolysis of Graphene Oxide and Urea, and its Electrocatalytic Activity toward the Oxygen-Reduction Reaction, *Advanced Energy Materials*, 2 (2012) 884-888.
54. Y. Sun, C. Li, G. Shi, Nanoporous nitrogen doped carbon modified graphene as electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 12810-12816.
55. T. Sharifi, G. Hu, X. Jia, T. Wågberg, Formation of Active Sites for Oxygen Reduction Reactions by Transformation of Nitrogen Functionalities in Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes, *ACS Nano*, 6 (2012) 8904-8912.
56. L. Wang, L. Zhang, J. Zhang, Optimizing catalyst loading in non-noble metal electrocatalyst layer to improve oxygen reduction reaction activity, *Electrochemistry Communications*, 13 (2011) 447-449.
57. S. Hwang, S. Lee, J.-S. Yu, Template-directed synthesis of highly ordered nanoporous graphitic carbon nitride through polymerization of cyanamide, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 5656-5659.
58. J. Tian, L. Birry, F. Jaouen, J.P. Dodelet, Fe-based catalysts for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells with cyanamide as nitrogen precursor and/or pore-filler, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 3276-3285.
59. I. Kruusenberg, M. Marandi, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Hydrodynamic Deposition of Carbon Nanotubes onto HOPG: The Reduction of Oxygen on CNT/HOPG Electrodes in Alkaline Solution, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 12 (2009) F31-F34.

60. Z.Y. Lin, M.K. Song, Y. Ding, Y. Liu, M.L. Liu, C.P. Wong, Facile preparation of nitrogen-doped graphene as a metal-free catalyst for oxygen reduction reaction, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (2012) 3381-3387.
61. W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *Journal of the American Chemical Society*, 80 (1958) 1339-1339.
62. I. Kruusenberg, N. Alexeyeva, K. Tammeveski, The pH-dependence of oxygen reduction on multi-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrodes, *Carbon*, 47 (2009) 651-658.
63. V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, *Carbon*, 46 (2008) 833-840.
64. I. Kruusenberg, J. Mondal, L. Matisen, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Oxygen reduction on graphene-supported MN_4 macrocycles in alkaline media, *Electrochemistry Communications*, 33 (2013) 18-22.
65. F. Lima, G.V. Fortunato, G. Maia, A remarkably simple characterization of glassy carbon-supported films of graphite, graphene oxide, and chemically converted graphene using $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ and O_2 as redox probes, *RSC Advances*, 3 (2013) 9550-9560.
66. R.E. Davis, G.L. Horvath, C.W. Tobias, The solubility and diffusion coefficient of oxygen in potassium hydroxide solutions, *Electrochimica Acta*, 12 (1967) 287-297.
67. D.R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics*, 82nd ed, CRC Press, Boca Raton, (2001).
68. J.J. Wu, D. Zhang, Y. Wang, B.R. Hou, Electrocatalytic activity of nitrogen-doped graphene synthesized via a one-pot hydrothermal process towards oxygen reduction reaction, *Journal of Power Sources*, 227 (2013) 185-190.
69. Y. Zhang, K. Fugane, T. Mori, L. Niu, J. Ye, Wet chemical synthesis of nitrogen-doped graphene towards oxygen reduction electrocatalysts without high-temperature pyrolysis, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 6575-6580.
70. Q. Liu, H. Zhang, H. Zhong, S. Zhang, S. Chen, N-doped graphene/carbon composite as non-precious metal electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Electrochimica Acta*, 81 (2012) 313-320.
71. S. Ni, Z.Y. Li, J.L. Yang, Oxygen molecule dissociation on carbon nanostructures with different types of nitrogen doping, *Nanoscale*, 4 (2012) 1184-1189.

72. L.F. Lai, J.R. Potts, D. Zhan, L. Wang, C.K. Poh, C.H. Tang, H. Gong, Z.X. Shen, L.Y. Jianyi, R.S. Ruoff, Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction, *Energy & Environmental Science*, 5 (2012) 7936-7942.
73. C.H. Choi, M.W. Chung, H.C. Kwon, J.H. Chung, S.I. Woo, Nitrogen-doped graphene/carbon nanotube self-assembly for efficient oxygen reduction reaction in acid media, *Applied Catalysis B: Environmental*, 144 (2014) 760-766.
74. A. Thomas, A. Fischer, F. Goetmann, M. Antonietti, J.-O. Müller, R. Schlögl, J.M. Carlsson, Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts, *Journal of Materials Chemistry*, 18 (2008) 4893-4908.
75. H.C. Schniepp, J.L. Li, M.J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D.H. Adamson, R.K. Prud'homme, R. Car, D.A. Saville, I.A. Aksay, Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide, *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 8535-8539.
76. S. Chandra, S. Sahu, P. Pramanik, A novel synthesis of graphene by dichromate oxidation, *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials*, 167 (2010) 133-136.
77. J.H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K.E. Hurst, V. Meunier, Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes, *Carbon*, 49 (2011) 2581-2602.
78. M.S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, R. Saito, Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy, *Nano Letters*, 10 (2010) 751-758.
79. L. Feng, L. Yang, Z. Huang, J. Luo, M. Li, D. Wang, Y. Chen, Enhancing Electrocatalytic Oxygen Reduction on Nitrogen-Doped Graphene by Active Sites Implantation, *Scientific Reports*, 3 (2013) 3306.
80. K.A. Kurak, A.B. Anderson, Nitrogen-Treated Graphite and Oxygen Electroreduction on Pyridinic Edge Sites, *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 6730-6734.

LISAD

Tänuavaldus

Tänan Ivar Kruusenbergi ja Kaido Tammeveskit, kes mind juhendasid, abistasid ning minu magistritöö valmimisele kaasa aitasid.

Käesolevas töös kogutud andmete põhjal on avaldatud artikkel, mis ilmus *ISI Web of Science* andmebaasides indekseeritud ajakirjas *Applied Catalysis B: Environmental*.

M. Vikkisk, I. Kruusenberg, U. Joost, E. Shulga, I. Kink, K. Tammeveski, Electrocatalytic oxygen reduction on nitrogen-doped graphene in alkaline media. *Applied Catalysis B: Environmental* 147 (2014) 369-376.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Merilin Vikkisk

(sünnikuupäev: 14.09.1990)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose “Hapniku elektrokeemiline redutseerumine N-dopeeritud grafeenil ja N-dopeeritud süsiniknanotorudel leeliselises keskkonnas”,

mille juhendajad on Ivar Kruusenberg ja Kaido Tammeveski,

- 1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu, kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 25.05.2015